THÈSES

présentées

pour l'obtention

du titre

de DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ

de PARIS

mention Sciences

à

l'UNIVERSITÉ de PARIS VI

par

Régis DUPONT

1ère THÈSE :

TRANSFORMATIONS DES PHOTOOXYDES D'ANTRHACÈNES ALCOXYLÉS OU HYDROXYLÉS EN α

2ème THÈSE :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

SOUTENUES Le 1973 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

COMPOSÉE DE :

M.	J. RIGAUDY	Président
Melle	J. FICINI	Examinateurs
M.	J.J. BASSELIER	

THÈSES

présentées

pour l'obtention

du titre

de DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ
de PARIS

mention Sciences

à

L'UNIVERSITÉ de PARIS VI

par

Régis DUPONT

1ère THÈSE :

TRANSFORMATIONS DES PHOTOOXYDES D'ANTHRACÈNES ALCOXYLÉS OU HYDROXYLÉS EN α

2ème THÈSE :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

SOUTENUES le 1973 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

COMPOSÉE DE : M. J. RIGAUDY Président
Melle J. FICINI Examinateurs
M. J.J. PASSELIER

THÈSES

présentées

pour l'obtention

du titre

de DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ

de PARIS

mention Sciences

à

l'UNIVERSITÉ de PARIS VI

par

Régis DUPONT

1ère THÈSE :

TRANSFORMATIONS DES PHOTOOXYDES D'ANTRHACÈNES ALCOXYLÉS OU HYDROXYLÉS EN α

2ème THÈSE :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

SOUTENUES Le 1973 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

COMPOSÉE DE :

M.	J. RIGAUDY	Président
Melle	J. FICINI	Examinateurs
M.	J.J. BASSELIER	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A la Mémoire de mon Père.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544710_0026

A Monsieur le Professeur Jean RIGAUDY

en témoignage de ma respectueuse reconnaissance

A ma Mère

A mon Epouse

en témoignage de ma vive affection

Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire de Chimie Organique de l' Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de Paris, sous la direction de Monsieur le Professeur J. RIGAUDY.

Je profite de l'occasion qui m'est offerte pour remercier ici, mon Maître, Monsieur le Professeur J. RIGAUDY. C'est grâce à sa bienveillance et à ses conseils éclairés que je dois de présenter aujourd'hui ce travail. Qu'il veuille bien trouver ici l'hommage de ma déférence.

J'adresse mes remerciements à Mademoiselle le Professeur J. FICINI qui a bien voulu accepter de juger ce travail.

Il m'est agréable aussi d'adresser mes vifs remerciements à Monsieur le Professeur J. J. BASSELIER pour l'intérêt qu'il m'a toujours temoigné.

Je tiens à exprimer tout spécialement ma reconnaissance à Monsieur NGUYEN KIM CUONG qui a su me faire bénéficier de sa précieuse expérience et de son amitié qui ont été pour moi le meilleur encouragement.

Enfin je ne saurais oublier la sympathie que j'ai rencontrée auprès de mes camarades de laboratoire, ni l'aide effective que certains m'ont prêtée. Je les remercie très sincèrement.

INTRODUCTION

Des recherches récentes ont établi que selon la nature et la position des substituants qu'ils portent les dérivés anthracéniques peuvent additionner l'oxygène excité à l'état singulet soit sur les sommets 9 et 10 comme l'anthracène lui-même, soit entre les sommets 1 et 4 (1). Il avait été en outre remarqué que les endoperoxydes-1, 4 pouvaient se dissocier en dérivé initial et oxygène beaucoup plus facilement que les endoperoxydes-9, 10. Tel était en particulier le cas de deux photooxydes diméthoxylés en 1 et 4 et diphénylé ou non en 9 et 10 (1a et 1b)(1).

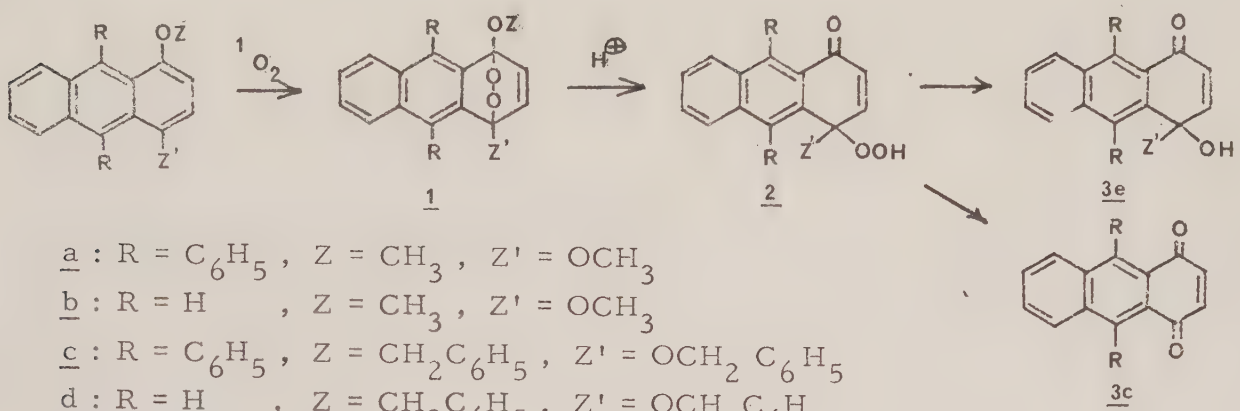
En vue d'étudier d'une part la plus ou moins grande facilité de cette dissociation et d'établir d'autre part la nature des transformations que peuvent subir ces photooxydes placés dans des conditions variées, nous avons examiné le comportement de trois photooxydes * déjà préparés et qui présentaient selon leurs auteurs des vitesses de dissociation très différentes à l'état solide mais en général plus faible que 1a et 1b.

Il s'agit du photooxyde de dibenzyloxy-1, 4 anthracène 1d, dont la structure 1-4 avait été démontrée (2), instable à température ambiante, de son homologue diphénylé en méso 1c donné comme stable pendant deux ans (3) et du photooxyde de méthoxy-1 méthyl-4 diphényl-9,10 anthracène 1e pour lequel l'auteur ne mentionnait que la décomposition brutale à 180°C (4).

Nous nous sommes tout d'abord assurés de la structure 1-4 de ces deux derniers photooxydes qui avaient été considérés auparavant comme des endoperoxydes-9, 10. Cette détermination repose sur leurs hydrolyses sous l'effet des acides qui conduisent aux hydroperoxydes 2c ou 2e, lesquels par action ultérieure d'un réducteur livrent

* certaines parties de ce travail ont fait l'objet de Notes préliminaires : J. RIGAUDY, R. DUPONT, K. C. NGUYEN, C. R. acad. sci. (1969), 269, série C p. 416; idem (1971), 272, série C, p. 1678.

l'anthraquinone 3c dans le cas de 2c, et le céto-alcool 3e dans celui de 2e.



a : R = C_6H_5 , Z = CH_3 , Z' = OCH_3
b : R = H , Z = CH_3 , Z' = OCH_3
c : R = C_6H_5 , Z = $CH_2C_6H_5$, Z' = $OCH_2C_6H_5$
d : R = H , Z = $CH_2C_6H_5$, Z' = $OCH_2C_6H_5$
e : R = C_6H_5 , Z = Z' = CH_3

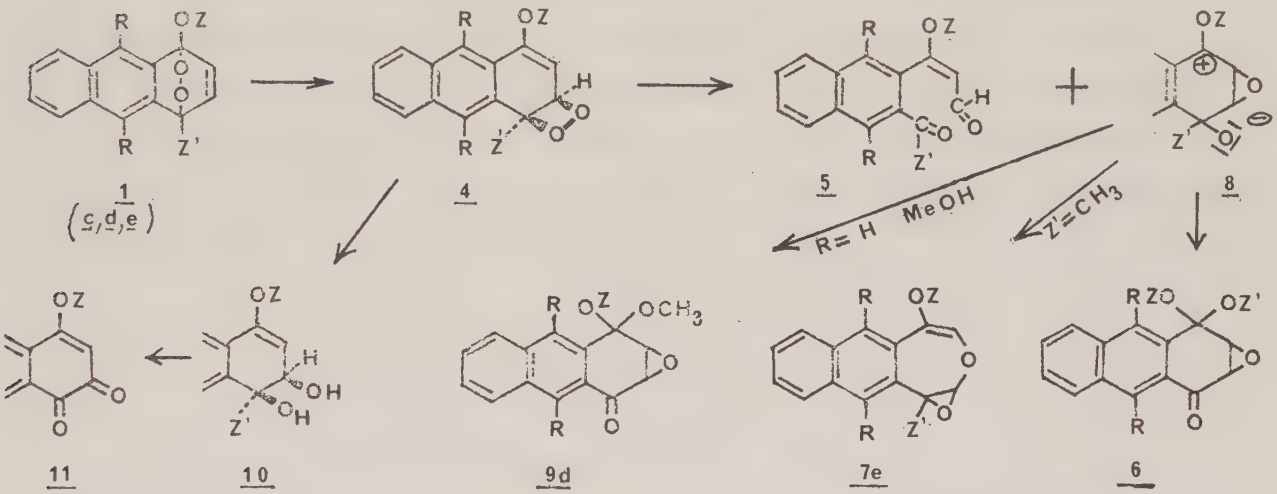
A/ Dissociations thermiques

Par chauffage des photooxydes 1c, 1d et 1e à l'état solide ou par abandon de leurs solutions dans des solvants non protiques, tels que le tetrahydrofuranne ou la pyridine, la dissociation en éther anthracénique initial et oxygène est la seule réaction que l'on puisse constater même à des températures peu élevées. L'oxygène est libéré à l'état singulet ainsi que nous avons pu le vérifier dans le cas du photooxyde 1d.

B/ Isomérisations chimiques

En présence d'un acide protique ou de Lewis ou plus simplement dans un solvant protique tel que le méthanol, les photooxydes 1c, 1d et 1e, conduisent à deux catégories d'isomères qui proviennent sans doute d'un précurseur commun le dioxétanne-1, 2, 4, non isolable. Le dioxétanne intermédiaire résulterait de l'ionisation de la liaison qui relie le motif peroxydique au carbone 1, suivie d'une migration allylique du pont dioxygéné. Les deux types d'isomères formés sont d'une part,

les aldéhydes 5, majoritaires, issus de la scission classique des dioxétannes et d'autre part, dans le cas des photooxydes dialcoxylés (z = $CH_2-C_6H_5$ et z' = $OCH_2-C_6H_5$) les époxy-acétals 6c et 6d et dans celui du photooxyde mixte méthylé et méthoxylé, 1e, de l'époxy-oxépinne 7e. Les isomères du deuxième type sont vraisemblablement issus du réarrangement du zwitterion 8 dont la formation transitoire est en accord avec l'obtention d'un époxy-acétal mixte 9d à partir du photooxyde 1d en méthanol.



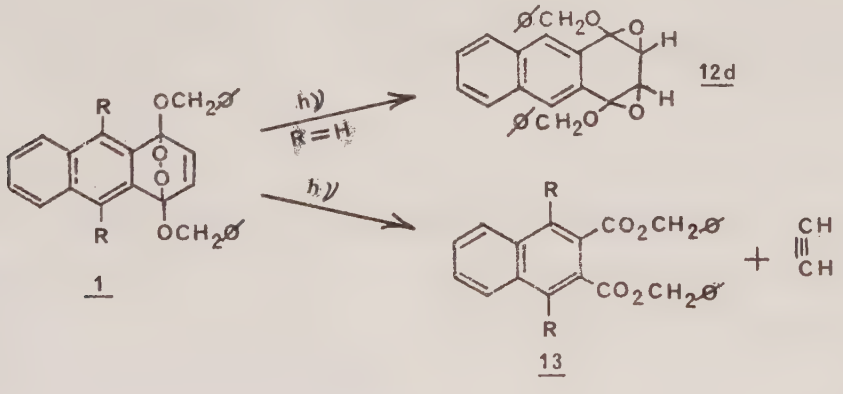
1 (c,d,e) — 4 — 5 — 8 — 11 — 10 — 9d — 7e — 6

La présence de réducteurs doux dans le milieu inhibe la transformation des photooxydes en isomères des deux types et conduit à des composés dont la production s'interprète par une réduction du dioxétanne-1, 2 4. En effet, l'addition de MgI_2 ou mieux de thio-urée aux solutions méthanoliques des photooxydes provoque la formation de diol-α du type 10. Un diol de ce type n'est isolable que dans le cas méthylé, 10e (Z' = CH_3) . Lorsque le substituant Z' est un benzyloxyle, le diol possède une fonction hémi-acétal et la réaction va plus loin : on isole alors les anthraquinones-1, 2 11c et 11d formées par autoxydation des α-cétols résultants.

Aux vues de ces résultats il est clair que les endoperoxydes en 1-4 comportant en 1 un reste fortement donneur d'électrons (tel que MeO) subissent ainsi une transposition allylique aboutissant à divers isomères et qui entre en compétition avec la dissociation thermique.

C/ Transformations photochimiques

L'isomérisation des endoperoxydes en bis-époxydes est une transformation très générale qui s'effectue le plus souvent par chauffage. Avec les photooxydes anthracéniques elle se produit effectivement pour les photooxydes 1b et 1d mais uniquement sous l'influence de l'irradiation UV. Cependant elle n'a pas pu être observée dans le cas des photooxydes méso-diphénylés (1a, 1c, 1e). En revanche, le photooxyde 1c subit une photodégradation partielle en diester 13c, et acétylène. Cette photo-dissociation d'un genre nouveau s'effectue également de façon concomitante à la formation de bis-époxyde 12d, dans le cas du photooxyde 1d. Le photooxyde 1e présente quant à lui un comportement différent des précédents car cette photo-dégradation n'a pu être mise en évidence en raison d'une photodissociation importante en dérivé anthracénique initial.



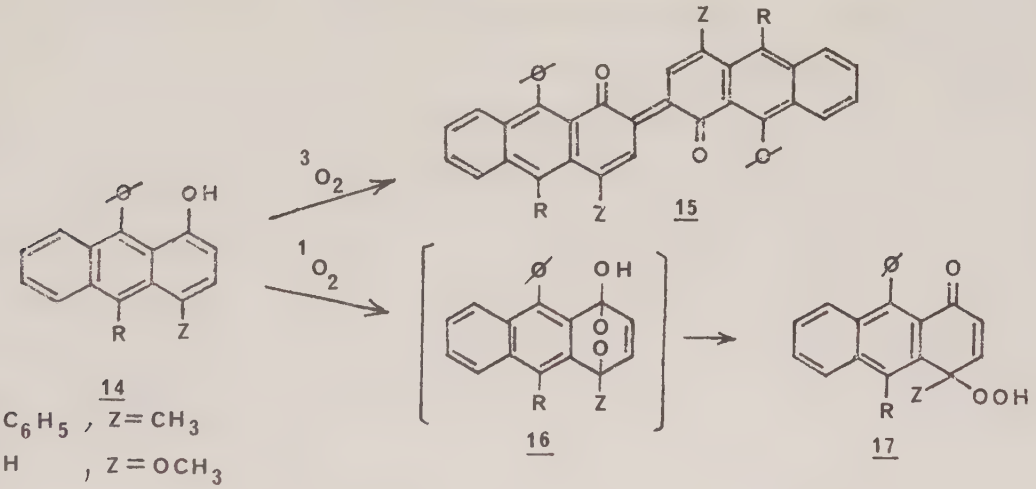
II - OXYGÉNATION D'ANTHROLS

L'autoxydation (action de O_2 triplet) et l'oxygénation (action de O_2 singulet) des phénols de la série benzénique conduisent dans certains cas aux mêmes composés, ce qui rend malaisée la recherche des mécanismes correspondants. Parmi ceux-ci, les auteurs ont postulé deux processus réactionnels, qui sont, soit l'arrachement de l'hydrogène phénolique avec formation d'un radical phénoxyle, lequel

selon le cours classique de l'autoxydation doit conduire à un hydroperoxyde (5), soit l'addition transannulaire d'oxygène qui conduit après isomérisation à un hydroperoxyde de même structure que le précédent (6).

Nous avons vérifié que l'autoxydation de phénols anthracéniques du type 14 fournit uniquement les déhydro-dimères ortho correspondants 15 (7). Il était par suite intéressant d'étudier le comportement des anthrols 14 vis à vis de l'oxygène singulet. Nous présentons ici les résultats de cette étude.

L'oxygène singulet nécessaire a été produit selon différentes méthodes (photosensibilisations, décomposition d'ozonide, dissociation de photooxydes thermo-labiles). Cette variété d'oxygène n'a jamais conduit aux dérivés d'autoxydation, les déhydro-dimères 15, mais uniquement aux hydroperoxydes du type 17 qui avaient été isolés dans la première partie de l'étude.



a : R = C_6H_5 , Z = CH_3
b : R = H , Z = OCH_3

Il n'y aurait donc pas ici, arrachement d'hydrogène mais plutôt addition transannulaire de l'oxygène singulet avec formation transitoire d'un endoperoxyde très instable du type 16 s'isomérisant en hydroperoxyde 17.

Les anthrols-1 se présentent donc comme des phénols pour lesquels on peut distinguer très nettement les deux processus d'autoxydation et d'oxygénation.

1 - J. RIGAUDY, Pure and Applied chem. , 1968, 16, n°1, p. 169.
2 - J. RIGAUDY, N.C. COHEN, K.C. NGUYEN, C.R. acad. sci., 1967, 264, série C, p. 1851.
3 - G. BICHET, Ann. chim. , 1952, 7, p. 257.
4 - M.T. MELLIER, Ann. chim., 1955, 10, p. 666
5 - T. MATSUURA et Coll., Tétrahedron 1972, 28, p. 4933.
6 - idem, Tétrahedron 1972, 28, p. 5131.
7 - Y. LEPAGE, Bull. soc. chim. 1961, p. 991.

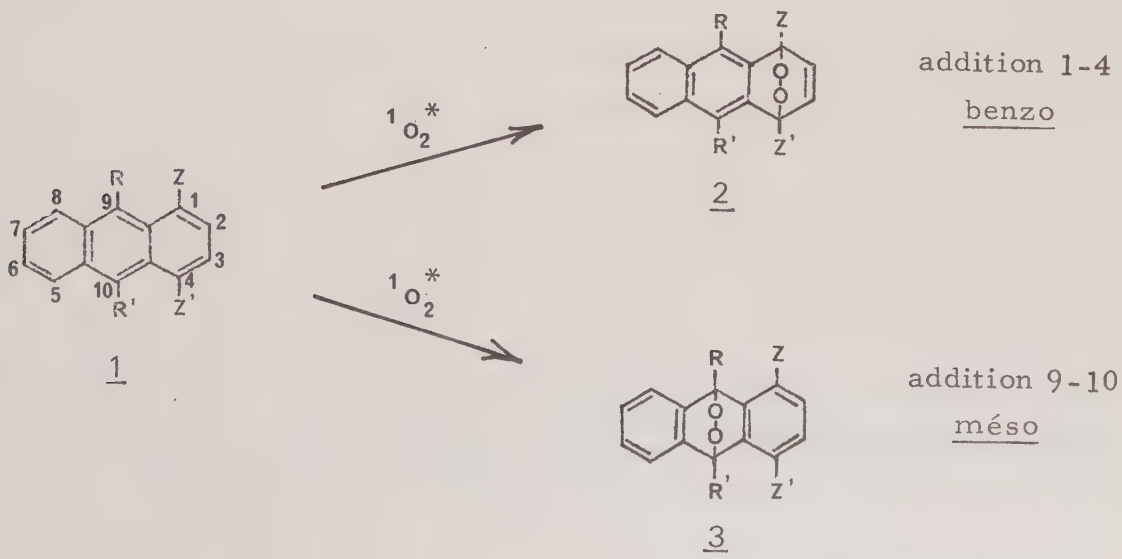
Ces résultats sont présentés en trois chapitres :

Chapitre I	Photooxygénation en série anthracénique
Chapitre II	Transformations des photooxydes anthracéniques
Chapitre III	Oxygénation d'anthrols-1

CHAPITRE I

PHOTOOXYGÈNATION EN SÉRIE ANTHRACÈNIQUE

Il a été démontré que les anthracènes substitués en 1 et 4 pouvait additionner l'oxygène singulet soit entre les carbones 9 et 10, soit entre les carbones 1 et 4 (1) et il semble que l'orientation de l'addition de la molécule d'oxygène dépende de la nature des substituants fixés respectivement sur les sommets 9-10 et 1-4. En particulier lorsque les positions méso sont non substituées ou substituées par des phényles, la présence de substituants donneurs d'électrons en 1-4 est susceptible d'orienter l'addition de la molécule d'oxygène sur ces sommets. Ainsi dans la série méso diphénylanthracénique le pourcentage de fixation en 1-4 s'accroît lorsque les substituants varient dans l'ordre H, CH_3 , OCH_3 , $N(CH_3)_2$ qui est sensiblement celui de leur pouvoir donneur d'électrons (Fig. I).



Série méso-diphénylanthracénique :

	R	Z	Z'	% 9-10	stabilité	% 1-4	stabilité	réf.
a	C_6H_5	H	H	100	stable	0		2
b	C_6H_5	Cl	Cl	100	stable	0		3
c	C_6H_5	CH_3	CH_3	30	stable	70	stable	4
d	C_6H_5	OCH_3	OCH_3	0		100	instable	5
e	C_6H_5	OCH_3	H	30	stable	70	instable	6
f	C_6H_5	$N(CH_3)_2$	H	0		100	instable	7

Série anthracénique :

g	H	H	H	100	stable	0		8
h	H	CH_3	CH_3	35	stable	65	stable	9
i	H	OCH_3	OCH_3	0		100	instable	10
j	H	OC_2H_5	OC_2H_5	0		100	instable	10
k	H	$OCH_2\emptyset$	$OCH_2\emptyset$	0		100	instable	10

Fig. I

Le même phénomène s'observe en série anthracénique (R = H) où l'addition de l'oxygène s'effectue bien en 1-4 lorsque ces positions portent des groupes méthyles ou alcoxyles.

De plus, l'effet des substituants semble additif, puisque le dérivé monométhoxylé 1e fournit un mélange des deux endoperoxydes isomères, alors que son homologue diméthoxylé 1d donne

intégralement l'endoperoxyde 1-4, 2d.

Les exemples mentionnés révélaient jusqu'à présent d'importantes différences de stabilité entre les endoperoxydes méso et benzo, ces derniers étant généralement beaucoup moins stables que les précédents ce qui est en accord avec le comportement comparé des dérivés du dihydro-9, 10 et du dihydro-1, 4 anthracène.

Ces résultats nous ont conduits à étendre cette étude à deux endoperoxydes, préparés à l'époque où la possibilité d'une addition 1-4 n'était pas envisagée, et qui avaient par suite été considérés comme des photooxydes méso : celui du dibenzyloxy-1, 4 diphényl-9, 10 anthracène 1l, obtenu par G. BICHET (11) et celui du méthyl-1 méthoxy-4 diphényl-9, 10 anthracène 1m préparé par M.T. MELLIER (12). Ces deux photooxydes étaient caractérisés par une bonne stabilité à l'état solide qui contrastait avec la décomposition spontanée à la température ambiante de l'analogue diméthoxylé 2d de même qu'avec celle du photooxyde du dibenzyloxy-1, 4 anthracène 1k (10) pour lesquels la structure d'endoperoxyde 1-4 avait été démontrée.

L'objet de ce travail était par suite de préciser la constitution de ces peroxydes et d'étudier leurs modes d'évolutions. Nous y avons inclus l'étude de certaines transformations du photooxyde 2k qui n'avaient pas été constatées jusqu'à présent (13).

I - PHOTOOXYGÉNATION DES DÉRIVÉS ANTHRACÈNIQUES 1l ET 1m

La photooxygénation des deux éthers acéniques 1l et 1m avait été précédemment effectuée sans sensibilisateurs externes en soumettant directement à l'irradiation solaire leurs solutions sulfocarboniques (11)(12). Ce solvant, dans lequel la photooxygénation est en général rapide (13), a l'inconvénient de s'altérer à la lumière ultraviolette et de favoriser la résinification des composés formés (14). Nous avons par suite préféré opérer dans des solutions éthérées, tétrahydrofuranniques ou benzéniques de 1l et 1m toujours de manière directe. Les irradiations ont été effectuées au moyen d'une lampe à vapeur de mercure haute pression dont le rayonnement en dessous de 400 nm

était éliminé par un filtre (KNO_2) afin d'éviter "in situ" les transformations photochimiques ultérieures du photooxyde formé (Fig. II).

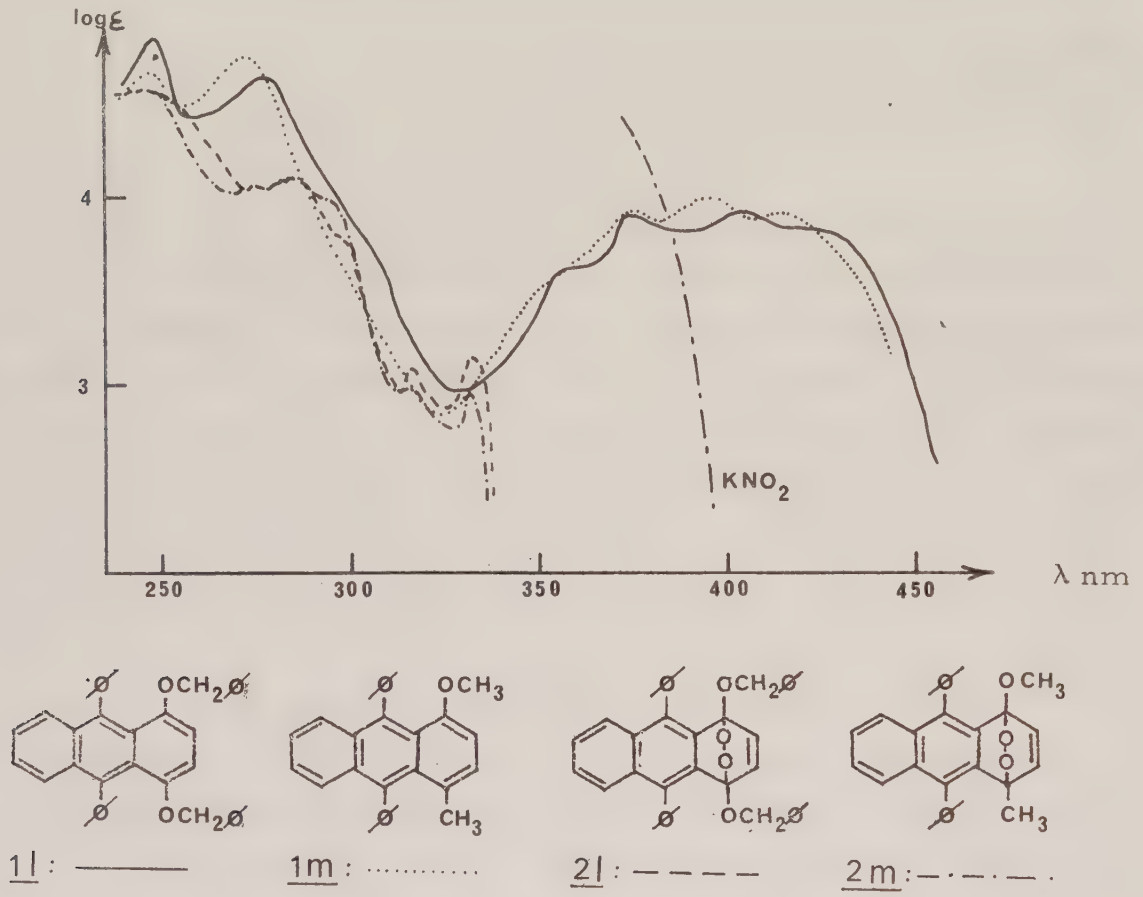


Fig. II

Dans les deux cas le déroulement de la réaction se traduit par la diminution progressive des bandes anthracéniques dans le spectre ultraviolet-visible. La disparition complète de l'absorption due à la structure anthracénique détermine la fin de la réaction. On a pu ainsi isoler les photooxydes formés, 2 (l ou m) à l'état de cristaux incolores. Ils se révelaient identiques à ceux qu'obtenaient nos prédécesseurs mais les rendements selon notre technique étaient nettement plus élevés. Les analyses centésimales, qui n'avaient pas été faites, dénotent bien la présence supplémentaire, par rapport aux éthers anthracéniques initiaux, de deux atomes d'oxygène; par ailleurs le caractère peroxydique est manifeste puisque ces composés libèrent l'iode d'une solution acétique d'iodure de potassium. De plus, lorsqu'on

les projette sur un banc chauffant vers 200°C, ils régénèrent le dérivé anthracénique correspondant. Cette dissociation s'accompagne d'une luminescence qui correspond sans doute à la fluorescence des éther acéniques 1 (l ou m) (15); celle-ci est jaune-vert pour le photooxyde 2l, bleu-vert pour le photooxyde 2m.

Ces photooxydes possèdent une bonne stabilité à l'état solide : leurs taux de dissociation restent nuls après plusieurs mois à température ambiante, conformément aux observations antérieures faites sur 2l (11). Mais toute élevation de température accélère leur dissociation qui devient instantannée à 200°C. Par contre en solution leurs stabilités sont assez faibles. Ainsi le photooxyde 2l se dissocie totalement en moins de 10 h à température ambiante. Le photooxyde 2m semble un peu plus stable; il faut en effet maintenir sa solution à 70°C environ pour obtenir une dissociation totale dans le même temps. Il est à signaler que dans certains solvants, cette dissociation peut être concurrencée par un autre type de transformation qui sera discuté au deuxième chapitre.

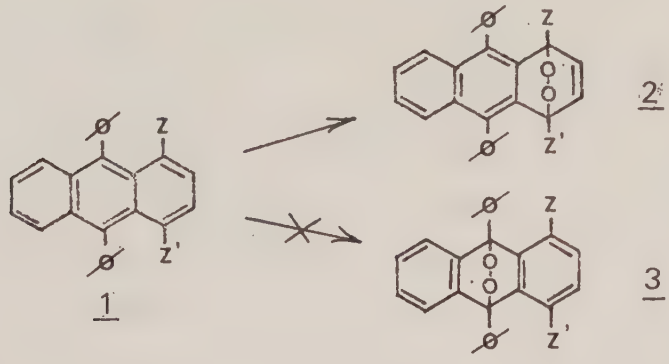
II - STRUCTURES DES PHOTOOXYDES 2 (l et m)

Elles découlent des données spectrales et des résultats de l'hydrolyse acide :

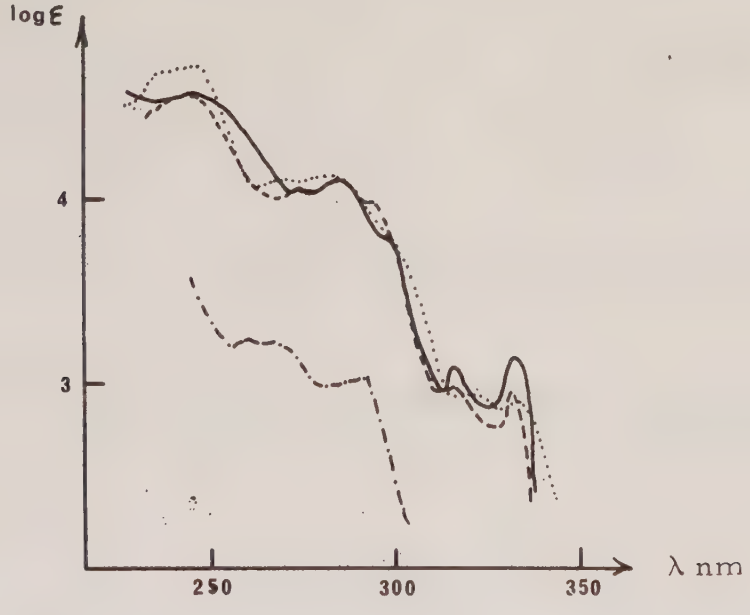
1°) Données spectrales

Les spectres ultraviolets de ces endoperoxydes en solution dans l'éther, présentent l'un et l'autre une absorption à caractère diphénylnaphtalénique tout à fait comparable à celles des photooxydes 1-4 diméthylé ou diméthoxylé en 1-4 (4-5). L'absorption est également très voisine de celle du composé d'addition 1-4, 4 de l'acétylène dicarboxylate de méthyle sur le diméthoxy-1, 4 diphényl-9, 10 anthracène (Fig. III), qui peut servir de référence car la fixation en benzo y a été rigoureusement établie (16).

Dans le cas d'une addition de l'oxygène en 9-10, on devrait observer un déplacement sensible du spectre vers les courtes longueurs d'ondes, correspondant à une absorption de caractère dihydro-9, 10 anthracénique du genre de celle du photooxyde méso du diméthyl-1, 4 diphényl-9, 10 anthracène 3c (Fig. III).



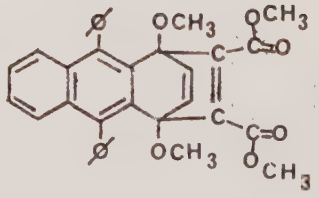
c : Z = Z' = CH_3 1 : Z = Z' = $OCH_2C_6H_5$ m : Z = OCH_3 Z' = CH_3



21 : ———

2m : — — — —

3c : —·—·—·—



4 .....

Courbe d'absorption UV des composés, 21, 2m, 3c et 4 dans l'éther.

Fig. III

La présence du pont dioxygèné est d'ailleurs confirmée par les autres données spectrographiques.

En effet, dans le spectre infra-rouge on constate l'absence de fonction carbonyle, hydroxyle ou d'éther d'énol mais la présence de bandes à 870 cm^{-1} qui doivent correspondre à l'enchainement peroxydique -O-O- selon MINKOFF (17) et WATERS (18). Les spectres de résonance magnétique nucléaire révèlent outre les protons aromatiques :

Pour 21 : 1 singulet à $4,70.10^{-6}$ que l'on attribue aux 2 CH_2 benzyliques et 1 pic à $6,95.10^{-6}$ correspondant aux protons en positions 2 et 3.

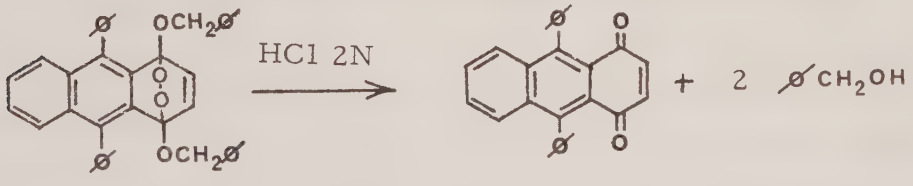
Pour 2m : 1 pic fin à $1,2.10^{-6}$ dû au méthyle, 1 signal singulet à $3,25.10^{-6}$ correspondant au méthoxyle, et 1 quadruplet avec $\delta_A = 6,73.10^{-6}$ et $\delta_B = 6,95.10^{-6}$ ayant une constante de couplage de 9 Hz correspondant aux protons éthyléniques sur les carbones 2 et 3.

Il a été établi précédemment (voir tableau I) qu'il se formait un mélange des photooxydes 1-4 et 9-10 lorsque les groupes fixés en 1-4 n'étaient pas de puissants donneurs d'électrons; c'est ce qu'on observait avec les dérivés monométhoxylés 1c et diméthylé 1d. On ne pouvait exclure à priori la formation d'une faible proportion d'isomères 9-10 dans les deux cas étudiés, en particulier dans celui de 1m qui ne comporte qu'un seul reste méthoxy. La possibilité de formation d'un mélange a pu être exclue en s'assurant de la parfaite identité des spectres ultraviolets des photooxydes purs et de ceux qui sont enregistrés à partir des solutions issues de la photooxygénation.

2°) Preuves Chimiques

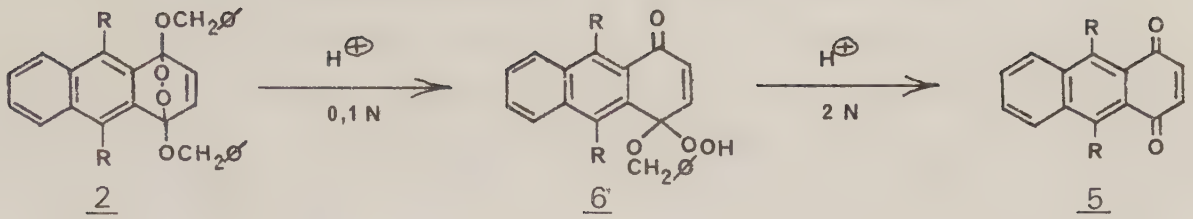
a) Cas du photooxyde dibenzyloxylé 21

Nous avons repris la technique employée précédemment pour l'endoperoxyde du diméthoxy-1, 4 diphényl-9, 10 anthracène qui consiste en une hydrolyse acide (5). Ainsi en soumettant l'endoperoxyde dibenzyloxylé 21 à l'action de l'acide chlorhydrique 2N, on recueille la diphényl 9-10 anthraquinone 1-4, 5. Ce composé est obtenu avec un rendement de 93 % et est identifié à un échantilllon authentique (19). L'alcool benzylique formé simultanément au cours de l'hydrolyse est détecté par chromatographie en phase vapeur. Cette anthraquinone 5 est obtenue également de manière quantitative lorsqu'on effectue l'hydrolyse directement sur la solution de 21 à l'issue de la photooxygénation dans le tétrahydrofuranne.



21 5

Si on prend le soin de procéder à l'hydrolyse du photooxyde 21 dans des conditions plus douces (HCl 0, 1N, à basse température dans le THF), on n'observe la scission que d'une seule fonction acétal . On peut alors isoler, avec un rendement élevé, le stade intermédiaire d'hydrolyse : l'hydroperoxyde 61 , cristallisé. La structure de cet hydroperoxyde, en accord avec les données spectrographiques, se trouve confirmée par ses propriétés chimiques. Ainsi lorsqu'on le soumet à l'action de la triphénylphosphine ou qu'on le traite dans des conditions plus vigoureuses d'hydrolyse (HCl 2N), il fournit effectivement l'anthraquinone 1-4, 5, en rendement théorique.



2 6 5

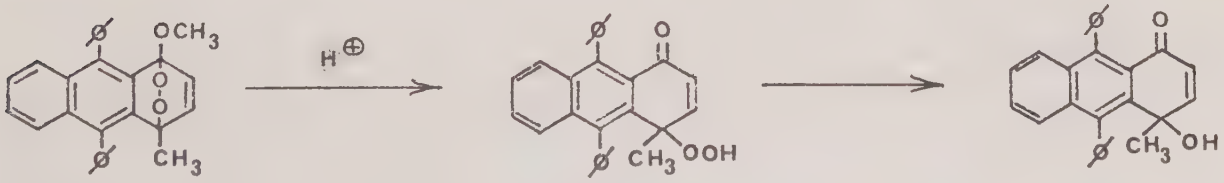
k: R = H , l: R = C_6H_5

b) Cas du photooxyde non phénylé 2k

Ce photooxyde avait livré l'anthraquinone 1-4, homologue de 5 par traitement dans des conditions d'acidité relativement forte (10). L'application du procédé d'hydrolyse ménagée devait conduire là aussi à l'hydroperoxyde 6k. Bien qu'il n'ait pas été possible de l'isoler, sa présence effective dans la solution d'hydrolyse se trouve établie par le spectre ultraviolet de celle-ci et par le produit de réarrangement qui se forme en milieu alcalin (voir p.18).

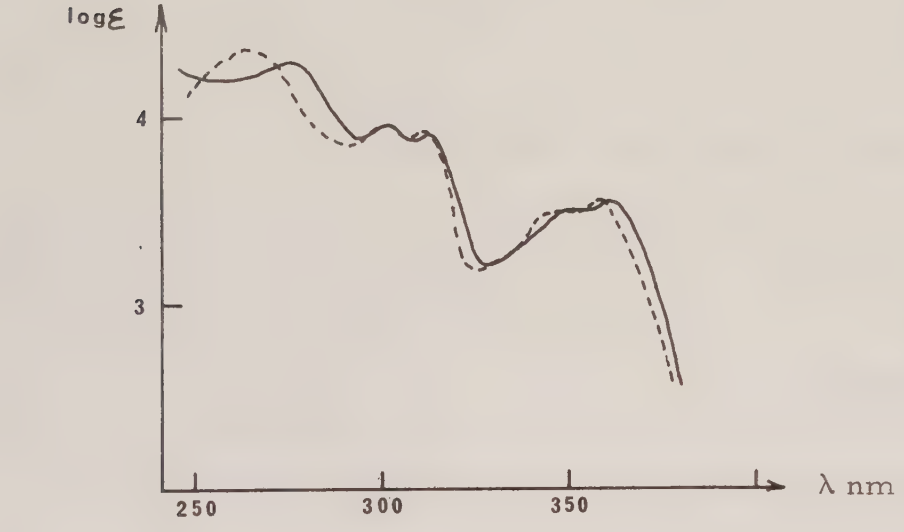
c) Cas du photooxyde méthyl-méthoxylé 2m

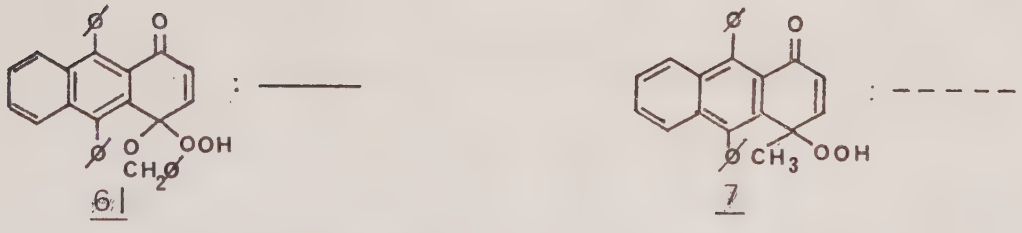
Il est aisé d'établir chimiquement la structure du photooxyde 2m selon la même méthode car son hydrolyse par l'acide chlorhydrique 2N s'arrête évidemment à l'hydroperoxyde 7.



2 7 8

Le rendement élevé avec lequel on obtient cet hydroperoxyde après acidification de la solution de préparation du photooxyde 2m, témoigne de la présence d'un produit unique à l'issue de la photooxygénation du dérivé 1m. D'ailleurs un examen minutieux, en chromatographie sur couche mince, du résidu brut obtenu après hydrolyse, ne révèle la présence d'aucun produit autre que 7.



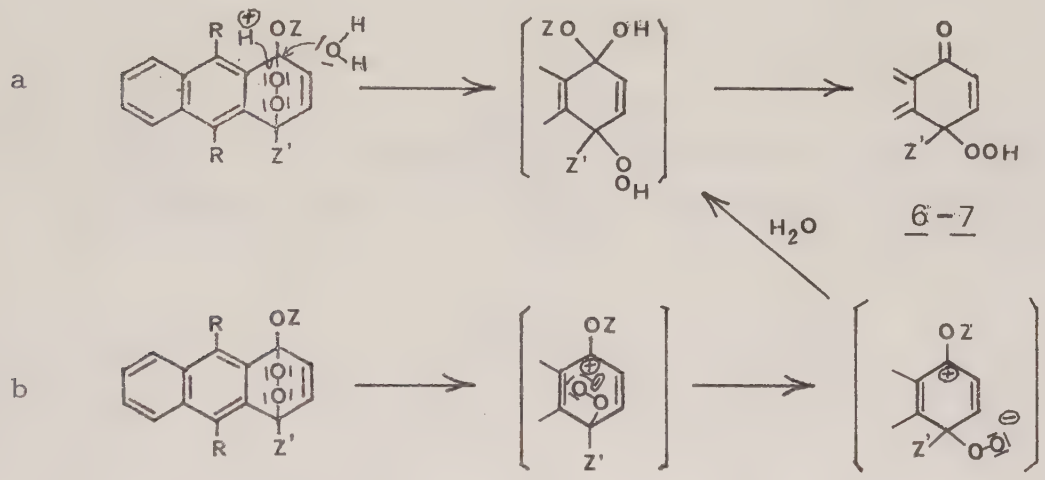


courbe d'absorption UV des hydroperoxydes 6 et 7

Outre le méthyle à $1,55.10^{-6}$, le spectre de résonance magnétique de 7 comporte : un quadruplet de $\delta_A = 6,3.10^{-6}$ et $\delta_B = 6,92.10^{-6}$, ayant une constante de couplage de 10 Hz, que l'on peut attribuer aux hydrogènes éthyléniques en 2 et 3; en plus du massif aromatique, on trouve un signal situé à 8.10^{-6}, et déplaçable à l'eau lourde qui doit correspondre à l'hydrogène de l'hydroperoxyde. La triphénylphosphine réduit quantitativement le groupement hydroperoxyde

en alcool correspondant dont la structure 8 s'accorde parfaitement avec les données des méthodes physiques.

Si la formation des hydroperoxydes 6 et 7 peut s'expliquer par une protonation de l'oxygène peroxydique suivie d'une attaque nucléophile de l'eau (SN_2) sur le carbone adjacent [Fig. 4a] un mécanisme par ionisation préalable de la liaison oxygène-carbone conduisant à une paire d'ions n'est pas invraisemblable [Fig.4b], car nous en verrons un exemple au chapitre suivant. L'eau, viendrait alors réagir sur le carbocation libre (SN_1).



k : Z= $CH_2\emptyset$ Z'= $OCH_2\emptyset$ R= H
l : Z= $CH_2\emptyset$, Z'= $OCH_2\emptyset$, R= $\emptyset$
m : Z= Z'= CH_3 R= $\emptyset$

Fig. 4

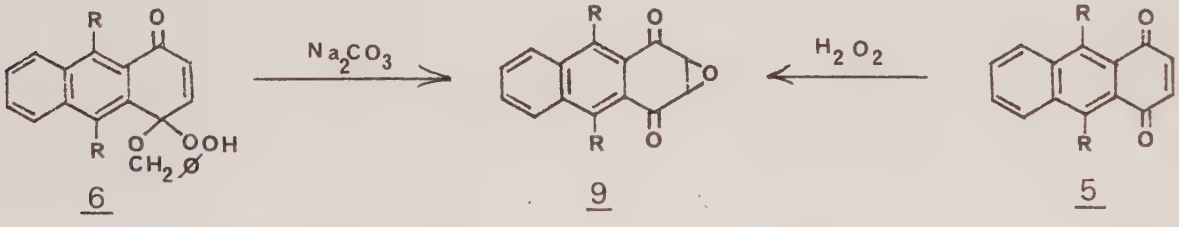
On peut donc déduire, à la suite des résultats de l'hydrolyse, que la photooxygénation des éthers acéniques 1 (l et m) s'effectue uniquement sur les positions 1-4, à l'exclusion de toute addition sur les sommets 9-10.

III - TRANSFORMATION DES HYDROPEROXYDES 6 ET 7 EN MILIEU ALCALIN.

A/ Résultats :

1°) Cas des benzyloxy-hydroperoxydes 6

Nous avons précédemment signalé la grande facilité du réarrangement de ces hydroperoxydes en milieu alcalin [voir (20)]. En effet il suffit d'ajouter quelques centimètres cubes d'une solution molaire de carbonate de sodium aux hydroperoxydes 6 (k ou l) dissous dans le tétrahydrofuranne pour recueillir les époxyquinones correspondantes 9 (k ou l) avec des rendements quasi quantitatifs. L'instabilité de l'hydroperoxyde 6k, qui a déjà été signalée (voir p. 15), impose d'opérer directement sur la solution provenant de l'hydrolyse acide de 2k.



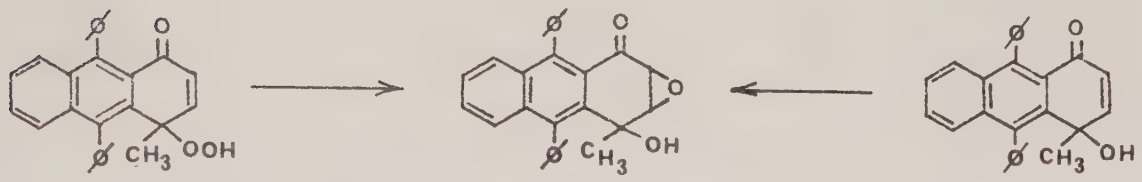
6 9 5

k : R = H l : R = C_6H_5

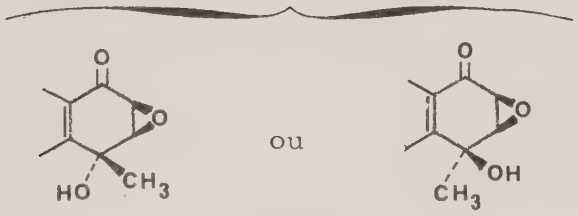
Ces époxyquinones sont identiques à celles qu'on obtient en traitant les anthraquinones correspondantes 5 par l'eau oxygénée en milieu alcalin (10).

2°) Cas du méthyl-hydroperoxyde 7

L'hydroperoxyde 7 possède de même la propriété de se transformer en époxyde en milieu alcalin. Toutefois, la réaction dans ce cas nécessite l'emploie d'un milieu plus alcalin (NaOH 2N) et s'effectue avec un rendement moins bon (66 %). Cette différence tient sans doute à la plus faible acidité de la fonction hydroperoxyde. On remarque en outre qu'on n'obtient qu'un seul des deux époxydes isomères possibles 10. La configuration de l'isomère 10 présentement isolé n'a pas pu être précisée pour l'instant.



7 10 8



Trans Cis

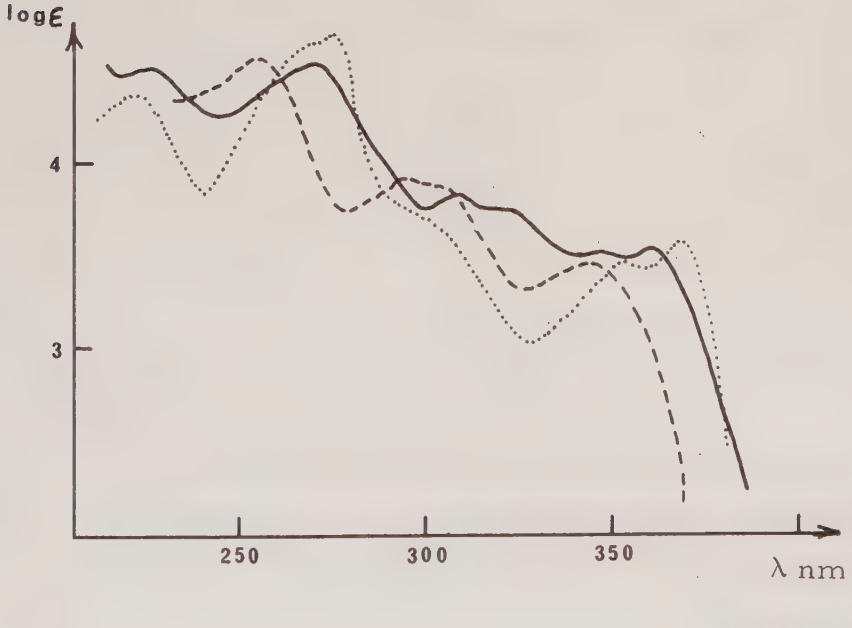
La constitution de ce céto-époxyde est établie par comparaison à un échantillon préparé par action de l'eau oxygénée sur le céto-alcool 8 en milieu basique; la réaction conduit là encore à la formation d'un seul stéréoisomère qui se révèle identique à celui qui dérive de l'hydroperoxyde 7.

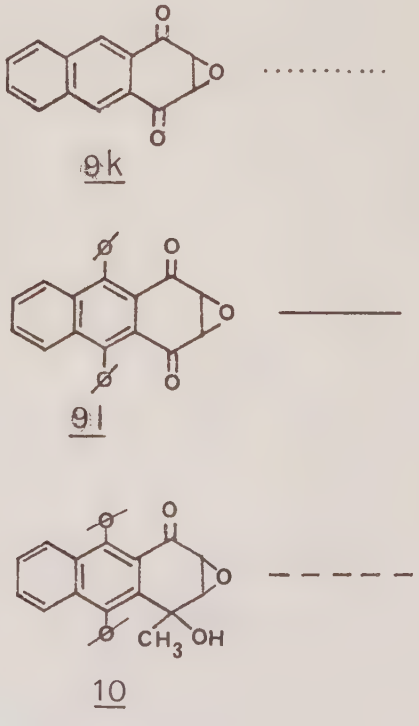
Il est intéressant de constater que même dans le cas d'une réaction intermoléculaire il n'y a formation que d'un seul stéréo-isomère. Cette stéréosélectivité est à rapprocher de celle qui est généralement constatée au cours des époxydations de cétones α-β éthylèniques par l'eau oxygénée (21).

B/ Données spectrographiques des époxydes 9 (k et l) et 10

Les époxydes 9k, 9l et 10 présentent tous une bande carbonyle vers 1700 cm^{-1} dans leurs spectres infrarouge, (1705 cm^{-1} pour 9l, 1695 cm^{-1} pour 9k et 10), en accord avec le caractère de cétone aromatique de ces composés, d'autre part les résultats de leurs analyses centésimales ainsi que les autres données spectrographiques s'accordent bien avec de telles structures.

Dans la suite du travail, d'autres époxy-cétones apparentées ont été isolées, on verra qu'elles présentent toutes les mêmes caractéristiques.



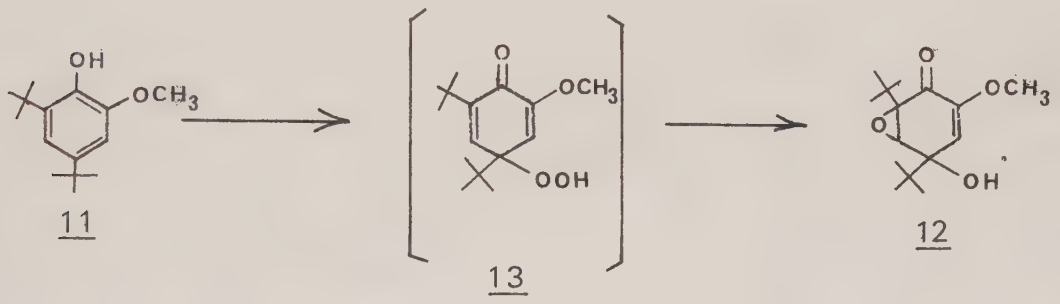


9k 9l 10

courbe d'absorption UV des époxydes 9 et 10

C/ Mécanisme de la formation des époxydes

La formation d'époxyde à partir de γ-hydroperoxyde de cétone α-β éthylénique semble assez générale puisque outre les exemples voisins mis en évidence au laboratoire (22, 23, 24), HEWGILL a isolé, à l'issue de l'autooxydation du phénol 11 en milieu alcalin, l'époxyde 12 (25) qui résulte vraisemblablement d'une évolution de l'hydroperoxyde intermédiaire 13 ,non isolé.



Il est probable que ces transformations suivent la voie classique d'époxydation des cétones α-β éthyléniques, laquelle implique une attaque du carbone β par l'anion hydroperoxyde (26) (Fig. 5)

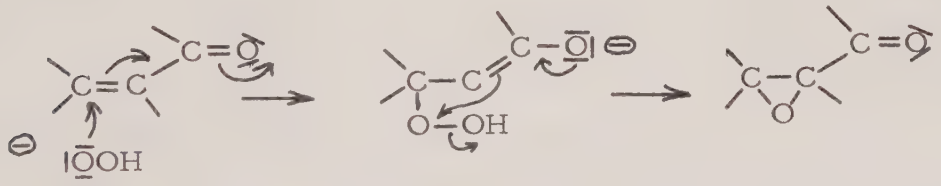
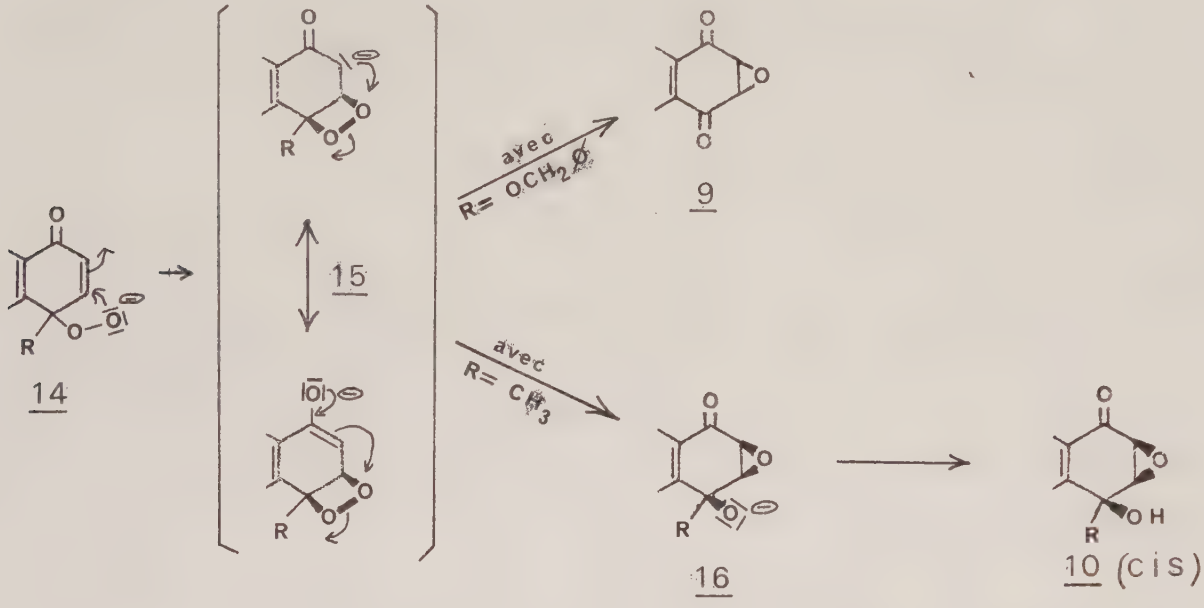


Fig. 5

Mais dans le cas présent, on peut envisager deux processus de ce genre : l'un intramoléculaire, l'autre intermoléculaire.

A l'encontre d'un processus d'époxydation intermoléculaire, on note le caractère quasi quantitatif de la transformation et l'absence d'anthraquinone 5 ou de quinol 8 qui proviendraient de la molécule jouant le rôle de réactif époxydant. En revanche si le processus d'époxydation est intramoléculaire on conçoit qu'il soit intégral; il devrait suivre alors le schéma indiqué ci-dessous :



On doit envisager dans cette hypothèse l'intermédiaire d'un anion mésomère 15 comportant un cycle dioxétannique 1-2. Or il est connu que les dioxtannes 1-2 subissent très facilement la coupure qui aboutit à deux fragments carbonylés. Divers exemples relevés dans la littérature, de même que l'évolution des photooxydes 2 (l et m) eux-mêmes qui sera discutée ultérieurement (voir chap. II), permettent de penser que dans le cas de molécules neutres, les dioxétannes 1-2 bicycliques de ce type peuvent évoluer simultanément de deux manières vers la formation d'époxydes et vers celle de produits de scission. L'absence constatée ici de produits de scission conduirait à supposer que le réarrangement électronique de 15 en époxyde est particulièrement efficace et par suite prédominant, du fait de la présence d'une charge négative entière sur l'oxygène.

Dans le cas de l'hydroperoxyde 7 le processus d'époxydation intramoléculaire devrait aboutir à un époxyquinol 10 comportant

le groupe hydroxyle et le pont époxy en position cis. L'époxydation obligatoirement intermoléculaire du quinol 8 par l'eau oxygénée conduisant au même stéréoïsomère que la transformation de 7, stéréoisomère de configuration d'ailleurs inconnue, il n'est pas possible de trancher entre les deux mécanismes d'après le cours stérique de la réaction.

Une étude cinétique permettrait probablement de résoudre ce point particulier mais nous ne l'avons pas entreprise dans le cadre du présent travail.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les points de fusion ont été déterminés de façon instantannée au bloc de Maquenne ou au banc chauffant de KOFLER.

Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés sur des appareils PERKIN-ELMER modèle 221 ou 257.

Les spectres d'absorption UV. visible ont été obtenus sur des appareils CARY modèle 11 ou 15.

Les enregistrements RMN ont été effectués sur des spectrographes VARIAN A 60 ou T 60 (60 MHz) ou HA 100 (100 MHz); les déplacements chimiques en 10^{-6} sont donnés par rapport au tétraméthylsilane (δ = 0). Ils sont dûs à l'obligeance de Mesdames S. COMBRISSON et L. LACOMBE que nous remercions ici spécialement.

Les chromatographies en couche mince (C.C.M.) ont été faites sur plaques 20 x 20 cm, d'épaisseur 0, 5 à 1 mm de gel de silice Merck GF 254, activées à 120°C.

Les analyses élémentaires ont été réalisées, soit au Laboratoire de Microanalyse du CNRS soit au Laboratoire de Microanalyse de la Société ROUSSEL-UCLAF à qui nous adressons tous nos remerciements.

I - PRÉPARATIONS DES DÉRIVES ANTHRACÈNIQUES 1

A/ Préparation du diphényl-9,10 dibenzoyloxy-1,4 anthracène 11 :

La préparation de ce composé a été décrite par G. BICHET(11) en trois étapes à partir de la quinizarone.

- Dibenzyloxy-1, 4 anthraquinone-9, 10 :

Nous avons amélioré la benzylation de la quinizarone en opérant comme suit : 15 g de quinizarone recristallisée (xylène) , 90g de carbonate de sodium anhydre, 120 ml de diméthyl-formanide

redistillée, et 30 ml de chlorure de benzyle fraichement redistillé, sont portés au reflux pendant 2h, sous une agitation vigoureuse.

Après dilution à l'eau et repos d'une nuit le précipité obtenu est essoré sur frité, lavé copieusement à l'eau puis repris par 200 ml de chloroforme. Cette solution séchée sur $MgSO_4$ anhydre est filtrée sur 400 g d'alumine basique (Prolabo AFNOR 18-23). Le dérivé dibenzyloxylé est élué par l'acétate d'éthyle.

On obtient 21 g de dibenzyloxy anthraquinone. (Rdt = 80%) cristaux orangés, F = 186°C [F d'après (11) = 186°C]

- Dibenzyloxy-1,4 dihydroxy-9,10 diphényl-9,10 dihydro-9,10 anthracène :

Ce composé est obtenu par phénylation de la dibenzyloxy-1,4 anthraquinone, selon la technique décrite (11).

- Dibenzyloxy-1,4 diphényl-9,10 anthracène 11 :

Il est obtenu par réduction du diquinol précédent selon la méthode décrite (11). F = 186°C [F d'après (11) = 183°C]

Spectre UV-visible ; (éther) λmax nm, (log ε) :

247,5(4,80); 275(4,59); 355(3,58); 375(3,88); 405(3,89).

Spectre RMN ; ($CDCl_3$) δ TMS = 0 : 4H($-OCH_2-$) (s) à $4,68.10^{-6}$; 2H($H_2 + H_3$) (s) à $6,6.10^{-6}$; 14H (aromatiques) (m) à $7,2-7,4.10^{-6}$.

B/ Préparation du dibenzyloxy-1,4 anthracène 1k

On opère selon la technique décrite (27). F = 151°C. [F d'après (27) = 151°C].

Spectre RMN; ($CDCl_3$) $\delta_{TMS} = 0$: 4H(OCH_2) (s) à $5,25.10^{-6}$ 2H ($H_2 + H_3$) (s) à $6,65.10^{-6}$; 12H ($H_6 + H_7$ + H aromatiques) (m) à $7,5.10^{-6}$; 2H ($H_5 + H_8$) (m) à $8,08.10^{-6}$; 2H ($H_9 + H_{10}$) (s) à $8;91.10^{-6}$.

C/ Préparation du méthoxy-1 méthyl-4 diphényl-9,10 anthracène 1m :

- Acide para hydroxytoluyl ortho benzoïque :

On prépare cet acide selon la méthode décrite (28) par condensation de Friedel et Crafts entre le para crésol et l'anhydride phtalique, F = 194-195°C [F d'après (28) = 193°C].

- Hydroxy-1 méthyl-4 anthraquinone-9,10 :

On obtient cette anthraquinone par cyclisation de l'acide précédent, d'après la technique décrite (29) par déshydratation avec l'acide sulfurique en présence d'acide borique , F = 173°C [F d'après (29) = 174°C]

- Méthoxy-1 méthyl-4 anthraquinone-9,10 :

On broie intimement 10g d'hydroxy anthraquinone précédente avec 20 g de potasse en pastilles. On ajoute 100 cm^3 de diméthylformamide. Le ballon étant refroidi par un bain de glace, on ajoute toutes les 40 minutes en trois fois 27 cm^3 de sulfate de méthyle redistillé. Le mélange réactionnel est versé sur de la glace pilée, puis abandonné durant 12h. On essore, puis sèche le précipité au dessicateur. On dissout le précipité dans le minimum de benzène puis la solution est filtrée sur colonne d'alumine neutre (Prolabo AFNOR 13-23) (Ø 4cm, H : 40 cm). On élue avec du benzène : l'hydroxy anthraquinone non réagi passe en tête. On élue ensuite le produit méthylé par le mélange benzène-acétate d'éthyle (50% - 50%) . L'évaporation du solvant livre 6,3 g (Rdt = 65%). F d'après (12) = 131-132°C . F obtenu 132-133°C.

- Méthoxy-1 méthyl-4 diphényl-9, 10 anthracène 1m

On suit la technique déjà décrite (12), F = 187°C.

Spectre UV-visible ; (éther) λmax nm (log ε) : 245(4, 65); 270(4, 73); 374(3, 93); 390(3, 97); 415(3, 91).

Spectre RMN; ($CDCl_3$) $\delta_{TMS} = 0$: 3H(CH_3) (s) à $1,91.10^{-6}$; 3H(OCH_3) (s) à $3,32.10^{-6}$; 1H(H_2) (d) $6,49.10^{-6}$; $J_{2-3} = 7Hz$; 1H(H_3) (d) à $6,99.10^{-6}$, $J_{3-2} = 7Hz$; 14H (H aromatiques) (m) à $7,5.10^{-6}$.

II - PHOTOOXYGÉNATION DES DÉRIVÉS ANTHRACÈNIQUES 1.

A/ Dispositif de photooxygénation

Le source lumineuse utilisée pour les irradiations est constituée par un arc à vapeur de mercure haute pression Philips "SP 500" à faisceau dirigé, équipée d'une lentille et d'une fenêtre de quartz. Les rayonnements de longueurs d'onde inférieures à 400 nm sont éliminés par une solution aqueuse de KNO_2 (40g/l) contenue dans une fiole à faces planes (e = 2 cm). Tous les essais de photooxygénation sont effectués sous barbotage d'oxygène. Les photooxygénations effectuées à température ordinaire sont réalisées en plaçant le récipient contenant la solution à irradier dans un bac en laiton muni d'une fenêtre de quartz et dans lequel circule un courant d'eau froide, la lampe étant placée à l'extérieur. Les essais à basse température s'opèrent en plongeant le tube à irradier dans un bain réfrigérant de méthanol / neige carbonique (T° = - 70 °C) contenu dans un Dewar en Pyrex non argenté. On suit par spectrographie UV-visible la disparition progressive du composé anthracénique, ce qui détermine l'arrêt de l'irradiation.

B/ Photooxygénation des dérivés anthracéniques 1

cas de 1l : dibenzyloxy-1,4 épidioxy-1,4 diphényl-9,10 dihydro-1,4 anthracène 2l

396 mg de diéther dibenzylique 1l dans 150 cm^3 de tétrahydrofuranne (THF) purifié ou de benzène anhydre sont soumis à la photooxygénation à température ambiante pendant 20 mn. Après évaporation et lavage à l'éther, on recueille 377 mg de photooxyde 2l (Rdt = 90%). Cristaux incolores, F = 170-180°C (éther) décomposition avec luminescence jaune-vert .

Analyse : $C_{40}H_{30}O_4$, Calc % : C 83,60 H 5,26
Tr : 83,5 5,5

Spectre IR, (KBr) : absence de bande fonctionnelle.

Spectre UV, (éther) : λmax (log ε) : 245(4,56), 272(4,04), 284(4,09), 316(3,08), 331(3,12).

Spectre RMN, ($CDCl_3$) δ_{TMS} =0 : 4H($2CH_2$) (s) à $4,7.10^{-6}$; 2H (H_2+ H_3) (s) à $6,95.10^{-6}$; 24H (aromatiques) (m) à $7.7,5.10^{-6}$.

cas de 1k : dibenzyloxy-1,4 épidioxy-1,4 dihydro-1,4 anthracène 2k

L'obtention de ce photooxyde à été décrite par N.C. COHEN (10). Elle s'effectue par photooxygénation à basse température.

cas de 2m : méthoxy-1 méthyl-4 épidioxy-1,4 dihydro-1,4 diphényl-9,10 anthracène 2m :

Une solution de 758mg d'éther anthracénique 1m dans 300 cm^3 d'éther est irradiée à température ambiante pendant 30 mn. L'évaporation du solvant fournit 800mg de photooxyde 2m (Rdt = 96%). Cristaux incolores. F = 210-220°C, décomposition avec luminescence bleu-vert.

Analyse : $C_{28}H_{22}O_3$, Calc % : C 82,73 H 5,45 O 11,81
Tr : 82,50 5,45 11,81

Spectre IR, (KBr) : absence de bande fonctionnelle

Spectre UV-(éther) λmax ($\log \varepsilon$) : 244(4,56); 273(4,04); 284(4,10); 294(3,98); 316(2,99); 331(2,96);

Spectre RMN ; ($CDCl_3$) $\delta_{TMS} = 0$: 3H(CH_3) (s) à $1,2.10^{-6}$; 3H(OCH_3) (s) à $3,25.10^{-6}$; 1H(H_2) (q) à $6,73.10^{-6}$; $J_{2-3} = 9Hz$; 1H(H_3) (q) à $6,95.10^{-6}$, $J_{3-2} = 9Hz$; 14H (aromatiques) (m) à $7,2-7,6.10^{-6}$.

III - HYDROLYSE DES PHOTOOXYDES 2

cas de 21 :

α - diphényl-9,10 anthraquinone-1,4 5

A une solution de 119 mg de photooxyde 21 dans 30 cm^3 de THF on ajoute 20 cm^3 d'acide chlorhydrique aqueux 2N. On extrait à l'éther, lave à l'eau jusqu'à neutralité, puis sèche sur $MgSO_4$ L'évaporation du solvant livre 73 mg (Rdt = 98%) d'anthraquinone 5. F = 220°C, sans dépression en mélange avec un échantillon authentique (19).

β - Benzyloxy-4 hydroperoxy-4 dihydro-1,4 diphényl-9,10 anthracènone-1 61 :

A une solution de 104 mg de photooxyde 21 dans 50 cm^3 de THF et refroidie à -50°C, on ajoute un mélange de 3,5 cm^3 d'HCl aqueux 0,1N et de 6,5 cm^3 d'éthanol. Après 15 mn on précipite par addition d'eau et extrait à l'éther. Le traitement habituel conduit à un résidu qui cristallise lentement dans le cyclohexane et fournit 93mg

d'hydroperoxyde 6l. Cristaux jaune pâle, F = 192°C décomp.(MeOH).

Analyse : $C_{33}H_{24}O_4$, calc % : C 81,80 H 4,99
Tr 81,9 5,2

Spectre IR, (KBr) : ν OH : 3300 cm^{-1}, ν C = O 1670 cm^{-1}
ν C = C 1645 cm^{-1}

Spectre UV, (éther) λmax ($\log \varepsilon$) : 229(4,77); 277(4,30); 302(3,95); 314(3,90); 362(3,55).

Spectre RMN, ($CDCl_3$) $\delta_{TMS} = 0$: 2H(CH_2) (s) à 4,4. 10^{-6}; 1H(H_2)(q) à 6,4. 10^{-6} J_{2-3} = 10 Hz; 1H(H_3) (q) à 7,15. 10^{-6} J_{3-2} = 10 Hz; 19H (aromatiques) (m) à 7-7,5. 10^{-6} ; 1H(OOH) (s) échangeable à l'eau lourde à 8,3. 10^{-6}.

Cas de 2k : benzyloxy-4 hydroperoxy-4 dihydro-1,4 anthracénone-1 6k

On ajoute un mélange de 3,5 cm^3 d'HCl aqueux 0,1N et 6,5 cm^3 d'éthanol à une solution froide (-70°C) du photooxyde 2k dans le THF issu de la photooxygénation de 100 mg de dibenzyloxy-1,4 anthracène 1k. Le spectre d'absorption UV du milieu réactionnel présente des maxima à 359, 310, 297, 264 et 223 nm qui correspondent à l'hydroperoxyde 6k.

Remarque : Le traitement habituel fournit l'anthraquinone 1-4 (10) (Rdt 95%) sans dépression en mélange avec un échantillon authentique, (F = 225°C).

Cas de 2m : hydroperoxy-4 méthyl-4 diphényl-9,10 dihydro-1,4 anthracénone-1 7

A une solution de 200 mg de photooxyde 2m dans 50 cm^3 de THF on ajoute à température ambiante 5 cm^3 d'HCL 1N. Après 10 mn l'extraction à l'éther est suivie du traitement habituel. Le résidu huileux

obtenu cristallise dans l'éther diisopropylique et fournit 181 mg d'hydroperoxyde 7 (Rdt = 92%) F = 234-235°C décomp. (acétonitrile). Cristaux jaunes trés pâles

Analyse : $C_{27}H_{20}O_3$, Calc % C 82,63 H 5,14 O 12,30
Tr 82,38 5,15 12,23

Spectre IR, (KBr) : ν OH = 3420 cm^{-1} , ν C=O 1665 cm^{-1}; ν C=C 1640 cm^{-1}.

Spectre UV (éther) λmax (log ε) : 265(4,35), 300(3,95); 358(3,54).

Spectre RMN, ($CDCl_3$) $\delta_{TMS} = 0$: 3H(CH_3) (s) à 1,55. 10^{-6}; 1H(H_2) (q) à 6,30. 10^{-6}, J_{2-3} = 10 Hz; 1H(H_3) (q) à 6,92. 10^{-6}, J_{3-2} = 10 Hz; 14H (aromatiques) (m) à 7,3-7,6. 10^{-6}; 1H(OOH), échangeable D_2O, (s) à 8. 10^{-6}.

IV - TRANSFORMATIONS DES HYDROPEROXYDES 6 et 7.

A/ Hydrolyse acide

cas de 61 : diphényl-9,10 anthraquinone-1,4 5

A 83 mg du céto-hydroperoxyde 61 dissous dans 30 cm^3 de THF, on ajoute 10 cm^3 d'HCl aqueux 2N. Après une demie heure de repos, suivie du traitement habituel, on isole 59 mg d'anthraquinone 5, F = 220°C (19).

B/ Réductions

cas de 61 : diphényl-9,10 anthraquinone-1,4 5

Un mélange de 50 mg d'hydroperoxyde 61 et de 30 mg

de triphényl-phosphine dissous dans 10 cm^3 de benzène anhydre est abandonné pendant 10 mn à température ambiante. Après évaporation, le résidu est traité par chromatographie en couche mince (éluant : C_6H_6 80%, Et_2O 20%) . L'extraction (acétate d'éthyle) de la bande jaune conduit à 31 mg d'anthraquinone 5. F = 220°C.

cas de 7 : hydroxy-4 méthyl-4 diphényl-9,10 dihydro-1,4 anthracénone-1 8

Une solution de 172 mg d'hydroperoxyde 7 et de 86 mg de triphényl-phosphine dans 40 cm^3 de benzène est abandonnée pendant 30mn à température ambiante. Après évaporation du solvant le résidu est traité par chromatographie sur couche mince (éluant : C_6H_6 80%, Et_2O 20%). La bande de Rf $\sim$ 0, 5, après extraction et cristallisation, fournit 150 mg de céto-alcool 8, (Rdt = 91%). Cristaux incolores, F = 244-245°C (acétonitrile).

Analyse : $C_{27}H_{20}O_2$, Calc % : C 86, 14 H 5, 36
Tr : 86, 0 5, 3

Spectre IR (KBr) : ν OH = 3430 cm^{-1} , ν C = O 1660 cm^{-1}
ν C = C 1630 cm^{-1}

Spectre UV (éther) λmax (log ε) : 265(4, 35), 300(3, 95); 358(3, 52);

Spectre RMN ($CDCl_3$) δ_{TMS} = 0 : 3H(CH_3) (s) à 1, 67. 10^{-6}; 1H, échangeable à l'eau lourde, (OH) (s) à 2, 4. 10^{-6}; 1H(H_2) (q) à 6, 18. 10^{-6} avec J_{2-3} = 10 Hz; 1H(H_3) (q) à 6, 85. 10^{-6} avec J_{3-2} = 10 Hz; 14H (aromatiques) (m) à 7, 2-7, 7. 10^{-6}.

C/ Action des bases

cas de 61 : époxy-2,3 diphényl-9,10 tétrahydro-1,2,3,4 anthracènedione-1,4 91 :

On abandonne 30 mn sous agitation une solution de 100mg d'hydroperoxyde 61 dans 10 cm^3 de THF purifié contenant 5 cm^3 d'une solution aqueuse de Na_2CO_3 à 1 mole/l. Après addition d'eau et extraction à l'éther la cristallisation du résidu dans le méthanol livre 73 mg d'époxy-cétone 91. (Rdt = 90%) . Cristaux incolores, F = 274°C (méthanol).

Analyse : $C_{26}H_{16}O_3$, Calc % : C 82, 60 H 4, 28
Tr : 82, 7 4, 4

Spectre IR; (KBr) : ν C = O à 1705 cm^{-1}

Spectre UV, (éther) : λmax (log ε) : 222(4, 50); 270(4, 51); 308(3, 81); 361(3, 53).

Spectre RMN, ($CDCl_3$) $\delta_{TMS} = 0$: 2H($H_2 + H_3$) (s) à 3, 9. 10^{-6}; 14H (aromatiques) (m) 7, 5. 10^{-6}.

Obtention de l'époxy-cétone 91 à partir de la diphényl-9, 10 anthraquinone-1, 4 5

A une solution de 40 mg d'anthraquinone-1, 4 5 dans 10 cm^3 de THF, on ajoute 3 cm^3 de solution mole / litre de Na_2CO_3. On refroidit à -15°C (glace + sel) puis on ajoute un mélange de 1 cm^3 d'eau oxygénée à 110 volumes et 2cm^3 d'eau distillée. Après 15 mn d'agitation on déplace par l'eau et extrait à l'éther. Le résidu obtenu après le traitement habituel cristallise dans l'éthanol et fournit 30 mg d'époxy-cétone 91, (Rdt = 73%) , F = 274°C, identique à celui obtenu par transformation de l'hydroperoxyde 61.

cas de 6k : époxy-2, 3 tétrahydro-1, 2, 3, 4 anthracénedione 1,4 9k

A une solution résultant de l'hydrolyse acide du photo-oxyde 2k (voir § III-2) on ajoute 20 cm^3 d'une solution molaire de Na_2CO_3 puis on laisse revenir à température ambiante. A l'issue du traitement habituel, le résidu est chromatographié sur couche mince (éluant : C_6H_6 90%, Et_2O 10%) ce qui fournit 49 mg d'époxy-cétone 9k (Rdt = 85%), F = 159-160 °C, identifiée à un échantillon authentique (10).

cas de 7 : époxy-2, 3 hydroxy-4 méthyl-4 diphényl-9, 10 tétrahydro-1, 2, 3, 4 anthracènone-1, 10

On maintient sous agitation durant 2h à température ambiante un mélange de 150 mg d'hydroperoxyde 7 dans 50 cm^3 de THF et de 15 cm^3 de solution aqueuse de soude 2N. Après addition d'eau et extraction à l'éther, le résidu obtenu est traité par chromatographie sur couche mince (éluant CH_2Cl_2 85%, $CHCl_3$ 15%). La bande de Rf ~ 0, 4 conduit à 100 mg d'époxy-alcool 10 (Rdt = 66%). Cristaux incolores F = 250°C (acétonitrile).

Remarque : Un examen analytique approndi par C.C.M. ne permet pas de déceler la présence d'un stéréoïsomère.

Analyse : $C_{27}H_{20}O_3$, Calc % : C 82, 63 H 5, 14 O 12, 23
Tr : 82, 45 5, 33 12, 39

Spectre IR, (KBr) : ν OH 3.440 cm^{-1}, ν C = O 1695 cm^{-1}

Spectre UV, (éther) λmax (log ε) : 255(4, 54); 295(3, 90); 345(3, 45).

Spectre RMN, ($CDCl_3$) $\delta_{TMS} = 0$: 3H(CH_3) (s) à $1,6.10^{-6}$; 1H échangeable à l'eau lourde (OH) (s) à $2,2.10^{-6}$; 2H (H_2 + H_3) (s) à $3,72.10^{-6}$; 14H (aromatiques) (m) à $7,2\text{-}7,7.10^{-6}$.

Obtention de l'époxy-alcool 10 par époxydation du céto-alcool 8

Dans un mélange de 50 mg de céto-alcool 8, dans 20 cm^3 de THF purifié, et de 2 cm^3 de solution molaire de Na_2CO_3, on ajoute 1cm^3 d'eau oxygénée à 110 volumes. Après 30 mn d'agitation suivie d'addition d'eau, on extrait à l'éther. Le traitement habituel est suivi d'une séparation par chromatographie en couche mince (trois élutions; éluant : CH_2Cl_2 85%, $CHCl_3$ 15%). On recueille dans l'ordre d'élution :

- 10 mg de céto-alcool initial 8 (Rdt = 20%)
- 40 mg d'époxy-cétone 10 (Rdt = 80%), F = 250°C, sans dépression en mélange avec un échantillon obtenu par réarrangement de l'hydroperoxyde 7.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. RIGAUDY : Pure and Applied Chemistry, Butterworths Londres (1968), 16, p. 169.

(2) C. DUFRAISSE et A. ETIENNE, C.R. acad. sci. (1935), 201, p. 280.

(3) J. RIGAUDY et C. GOBEIL, Diplôme d'étude sup. (1967) Paris

(4) J. RIGAUDY, J. GUILLAUME, et D. MAURETTE, Bull. Soc. chim. Fr. (1971), p. 144.

(5) C. DUFRAISSE, J. RIGAUDY, J.J. BASSELIER et NGUYEN KIM CUONG, C.R. acad. sci. (1965), 260, p. 5031.

(6) J. RIGAUDY, F. GOBERT et NGUYEN KIM CUONG, C.R. acad. sci. (1972), 274, p. 541.

(7) J. RIGAUDY, A. DEFOIN, et : NGUYEN KIM CUONG, C.R. acad. sci. (1970), 271, p. 1258, voir aussi A. DEFOIN, Thèse 3ème cycle (1969) Paris.

(8) C. DUFRAISSE et M. GERARD, Bull. soc. Chim. Fr. (1937) p. 2052.

(9) voir ref 4.

(10) J. RIGAUDY, N.C. COHEN, et NGUYEN KIM CUONG, C.R. acad. sci. (1967), 264 série c, p. 1851.

(11) G. BICHET, Ann. chim. (1952), 7, p. 257.

(12) M. T. MELLIER, Ann. chim. (1955), 10, p. 666.

(13) Oxidation : Techniques and applications in organic syntheses, Vol. 2, p. 75. Marcel DEKKER (New-York) 1971.

(14) Voir ref. 1 p. 173 et Y. LEPAGE, Ann. chim. (1959), 4, p. 1137.

(15) R. CHAPELON et C. BALNY, Molecular Photochem., (1971), 3, p. 255. Voir aussi T. WILSON, Photochem. Photobiol., (1969), 10, p. 441.

(16) J. RIGAUDY, J. GUILLAUME et NGUYEN KIM CUONG, C.R. acad. sci. (1964), 259, p. 4729.

(17) G.J. MINKOFF, Discuss. Faraday. Soc. (1950), 9, p. 320.

(18) E. Mc KEOWN et W.A. WATERS, J. chem. Soc. (B) (1966) p. 1044.

(19) C. DUFRAISSE et L. VELLUZ, Bull. soc. chim. Fr. (1947) p. 1938.

(20) Voir dans ref. 1, p. 173 et J. RIGAUDY, R. DUPONT et NGUYEN KIM CUONG, C.R. acad. sci. (1969), 269, p. 416.

(21) H.O. HOUSE : Modern synthetic reaction , p. 118. W.A. BENJAMIN inc. (New-York) 1965.

(22) D. SPARFEL, Thèse 3ème cycle, Paris (1970), p. 18.

(23) C. DELETANG, Thèse d'Université, Paris (1969), p. 20.

(24) D. SIMON, Thèse 3ème cycle, Paris, (1971), p. 21.

(25) F.R. HEWGILL, S.L. LEE, J. chem. soc. (1969), p. 2081.

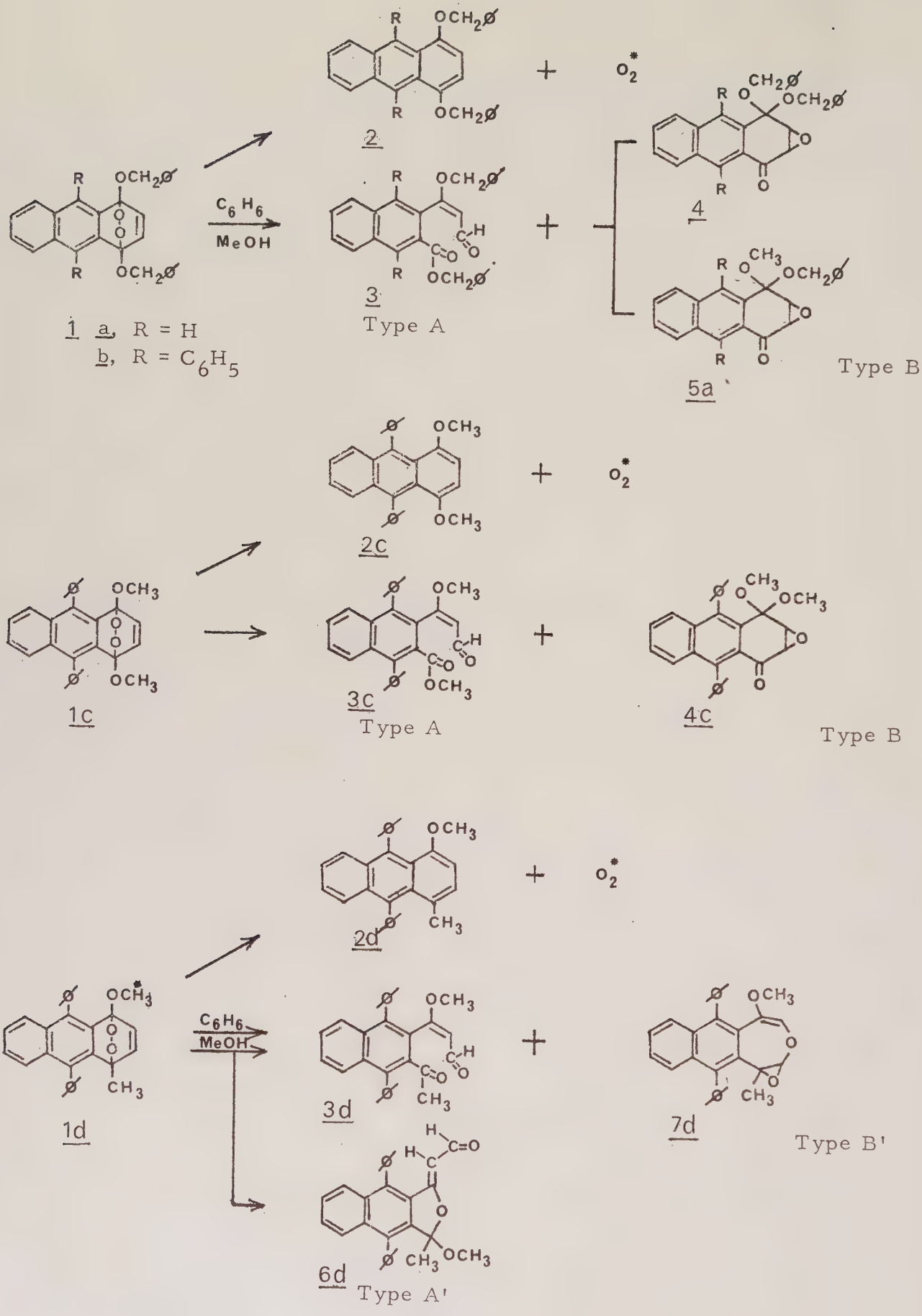
(26) W.A. WATERS : Mechanisms of oxidation of organic compounds, p. 43, METHUEN and Co. Ltd (Londres), 1964.

(27) Y. LE PAGE. Ann. chim. (1959), 4 , p. 1149.

(28) F. ULLMAN, N. SCHMIDT, Ber. (1919), 52, p. 2103.

(29) A. STERYERNACK, J.H. GARDNER, J. amer. chem. Soc. (1930), 52, 4887.

CHAPITRE II


R
OCH2Ø
C6H6
MeOH
O2*
2
3
4
5a
1 a, R = H
b, R = C6H5
Type A
Type B
OCH3
2c
3c
4c
1c
CH3
2d
3d
6d
7d
1d
Type A'
Type B'

(Fig. I).

CHAPITRE II

TRANSFORMATIONS DES PHOTOOXYDES ANTHRACÉNIQUES ALCOXYLÉS 1 (a, b et d).

A côté de leur hydrolyse en hydroperoxydes ou anthraquinones, étudiée au chapître précédent, les photooxydes anthracéniques dialcoxylés 1a et 1b ou monoalcoxylé 1d peuvent subir diverses transformations qu'on peut ranger en trois catégories.

I - La dissociation thermique en éther anthracénique initial (2a, 2b et 2d) et oxygène qui se produit à l'état solide comme en solution dans les solvants non protiques.

II - Une isomérisation chimique qui intervient sous l'effet des solvants protiques ou de catalyseurs acides et qui conduit simultanément à des produits d'ouverture du noyau oxygéné, les aldéhydes de type A, et à divers isomères des types B ou B', par l'intermédiaire probable de dioxétannes -1, 2 instables et non isolés.

III - Des réactions photochimiques de dégradation en diester et acétylène, ou d'isomérisation en bis-époxydes correspondants.

Nous étudierons successivement ces trois catégories de transformations.

I - DISSOCIATION THERMIQUE

Nous avons brièvement signalé au chapître précédent que par chauffage à l'état solide, les photooxydes 1a, 1b et 1d se dissociaient avec luminescence en éthersanthracéniques correspondants 2a , 2b, et 2d. Cette dissociation s'effectue également avec un taux élevé lorsque les photooxydes sont abandonnés dans des solvants, tels que le tétrahydrofuranne (THF), le dioxanne, ou la pyridine, dans lesquels n'intervient pas l'isomérisation chimique qui sera discutée au paragraphe II.

A température ambiante, la vitesse de dissociation diffère d'un photooxyde à l'autre. Ainsi, d'après les résultats de N.C. COHEN (1) le photooxyde 1a se dissocie quasi-totalement en 1h dans le THF alors qu'une quinzaine d'heures est nécessaire avec le photooxyde 1b dans le même solvant. Le photooxyde 1d est plus stable; en effet sa dissociation totale, dans ces conditions, nécessite un mois de repos environ. On ne constate pas d'importantes différences de vitesses de dissociation quand on passe du THF au dioxanne, toutefois, avec la pyridine on observe un net ralentissement; ainsi on peut récupérer 38 % du photooxyde 1b non dissocié après 36h d'abandon dans ce solvant.

Evidemment la vitesse de dissociation croît avec l'élévation de température : ainsi avec le photooxyde le plus stable, 1d , en THF, la vitesse devient du même ordre, à 70°C, que celle trouvée pour 1b à température ambiante, soit une quinzaine d'heures.

WASSERMAN a montré que l'oxygène libéré au cours de la thermodissociation du photooxyde méso du diphényl-9, 10 anthracène se trouvait à l'état excité singulet (2), car il peut réagir sur divers accepteurs. C'est également le cas avec les photooxydes 1a, 1b et 1d , d'après l'expérience de photooxydation par transfert qu'il a été possible de réaliser à partir du photooxyde 1a, ainsi que nous le verrons par la suite.

La facilité de dissociation des photooxydes alcoxylés 1 traduit une énergie d'activation peu élevée pour cette réaction; d'après

T. WILSON (3), elle serait de 19 Kcal/Mole pour le photooxyde du diméthoxy-1, 4 diphényl-9, 10 anthracène 1c dans la pyridine.

II - ISOMERISATION CHIMIQUE.

A/ Description :

Le comportement des photooxydes 1a, 1b et 1d dans des solvants tels que le benzène ou le méthanol prend un tour assez différent du précédent.

En effet, à côté de la régénération de l'éther anthracénique initial, dont l'importance varie avec le photooxyde et avec le solvant, il se forme un mélange en proportions inégales de deux isomères des photooxydes. Dans tous les cas, l'isomère de beaucoup le plus abondant est un produit de rupture du noyau latéral : l'un des aldéhydes du type A (3a, 3b ou 3d).Cette isomérisation, qui aboutit à un clivage du noyau latéral, avait d'ailleurs été déjà obervée sur le photooxyde diméthoxylé 1c (4-5). L'autre isomère, minoritaire, n'est pas toujours de même nature. Avec les photooxydes dibenzyloxylés en 1-4 1a et 1b, il s'agit d'un époxy-acétal du type B (4a, 4b ou 5a); par contre avec le photooxyde méthoxylé et méthylé 1d, le 2ème isomère est d'un type différent, B', car sa structure d'après les méthodes physiques serait celle d'une époxy-oxépinne 7d. Bien que la seconde voie d'isomérisation en époxy-acétal de type B, qui vient concurrencer l'isomérisation principale en aldéhydes du type A, n'ait pas été mentionnée auparavant dans le cas du photooxyde diméthoxylé 1c (4-5), elle se produit néanmoins, ainsi que nous avons pu le vérifier en isolant, en faible rendement, à côté de l'aldéhyde 3c, l'époxy-acétal 4c, qui n'était pas connu.

Il est à remarquer que l'utilisation du méthanol comme solvant introduit des variations ou des complications par rapport à celle du benzène. Si l'on examine tout d'abord l'évolution des photooxydes dibenzyloxylés, on constate que le passage du benzène au méthanol n'apporte que peu de changement pour le photooxyde diphénylé en méso 1b,

mise à par une accélération de l'isomérisation chimique. Par contre, dans le cas du photooxyde non substitué en méso 1a, beaucoup plus instable, l'accélération de l'isomérisation réduit considérablement la dissociation et, de plus, change la nature de l'époxy-acétal formé : ce dernier est alors l'époxy-acétal 5a, simultanément benzyloxylé et méthylé, ce qui démontre une participation du méthanol à la réaction.

Pour ce qui est du photooxyde non symétrique, méthoxylé en 1 et méthylé en 4, 1d, on note en méthanol l'apparition d'un second aldéhyde de type A', qui provient de l'action du méthanol sur l'aldéhyde ouvert 3d. Il s'agit de l'aldéhyde cyclique 6d.

La catalyse par les agents acides, de même que l'effet inhibiteur de la pyridine, constatés à la fois sur la formation des aldéhydes de rupture (A ou A') et sur celle des isomères du 2ème type (B ou B'), permettent de penser que les deux isomérisations sont liées et que les produits formés proviennent d'un intermédiaire commun.

Le tableau ci-dessous indique les durées de réaction et les proportions en isomères des deux types qui ont été isolés par chromatographie, après abandon dans les solvants, à température ambiante, sauf indication contraire.

			Pourcentages de produits isolés					
Photo-oxyde	Solvant	durée	éthers initiaux	isomères A	A'	B		B'
			2	3	6d	4	5a	7d
1a	$\not\O H+\not\O CH_3$ (1/1)	de -50 à +20°c en 15h	70	8	-	ε	0	-
	MeOH	3h	12	70	-	0	6	-
1b	$\not\O H$	10h	8	78	-	8	-	-
	MeOH	4h	4	77	-	8	-	-
1c	MeOH	4h	38	50	-	3	-	-
1d	$\not\O H$	1 mois	5	70	0	-	-	5
	MeOH	20 jours	3	24	45	-	-	6

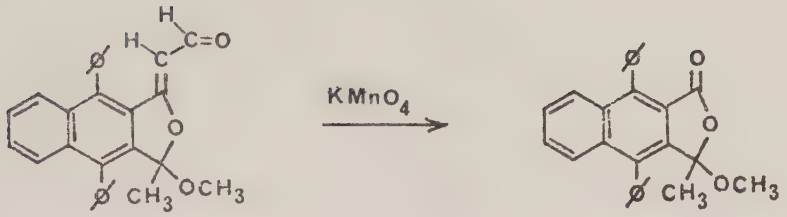
B/ Structures des isomères des types A et B

1°) Cas des isomères du type A : les aldéhydes 3, a, b, et d.

La structure des aldéhydes 3 (a, b et d), a été établie en comparant leurs caractéristiques spectrales à celles de l'aldéhyde diméthoxylé 3c dont la structure avait été démontrée par une dégradation univoque lors d'un précédent travail (4-5). Ainsi les aldéhydes 3a, 3b, et 3d présentent dans leurs spectres infra-rouge des bandes fonctionnelles carbonyle et éther d'énol, dont les fréquences de vibrations sont similaires à celles du composé 3c; par ailleurs, les spectres de résonance magnétique nucléaire des aldéhydes sont en accord avec les structures 3 et révèlent dans tous les cas, comme chez 3c, un couplage très caractéristique de 8Hz entre le proton éthylénique et le proton de la fonction aldéhyde. On peut ajouter que la configuration 3 dans laquelle le noyau naphtalénique se trouve en cis par rapport au groupe formyle paraît bien démontrée dans le cas de 3d, ainsi que nous le verrons plus loin.

2°) Cas de l'isomère du type A' : l'aldéhyde cyclique 6d

Pour ce produit, les données analytiques confirment une constitution isomère de celle de l'aldéhyde ouvert 3d. De plus les données de la spectrographie infra-rouge révèlent un carbonyle (1655 cm^{-1}) et une double liaison (1625 cm^{-1}). Celles de la résonance magnétique nucléaire, montrent un couplage de 8Hz entre un proton aldéhydique (10, 2.10^{-6}) et un proton éthylénique (4, 65.10^{-6}), ce qui indique bien la présence d'un enchaînement d'aldéhyde α-β insaturé. Enfin, la constitution cyclique de l'aldéhyde 6d se trouve démontrée par l'oxydation permanganique en pyridine, car celle-ci conduit au pseudo-ester 7d qui avait été précédemment obtenu au Laboratoire (5). Toutefois, la stéréochimie de la double liaison n'a pas été déterminée. On peut supposer, du fait de l'encombrement stérique, que la configuration, dans laquelle le groupe formyle et le noyau naphtalénique sont en positions trans, est la plus favorable.



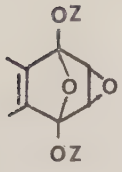
6d 8d

3°) Cas des isomères du types B : les époxy-acétals 4 (a, b, c,) et 5a

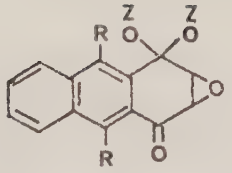
Ces composés possèdent tous dans leurs spectres infra-rouge une bande carbonyle dont la fréquence (autour de 1690cm^{-1}) est très voisine de celle du carbonyle des époxy-quinones 9 correspondantes (6). Leurs spectres de résonance magnétique nucléaire, qui révèlent un couplage de 4, 5 Hz entre deux H relativement déblindés tout à fait caractéristique de la présence du motif époxydique, montrent également que les deux restes alcoxyles sont différenciés même lorsqu'ils sont de nature identique ce qui traduit une dissymétrie de la molécule.

De plus, la présence d'une fonction acétal dans tous les composés 4 et 5 s'accorde parfaitement avec la facilité de l'hydrolyse, par l'acide chlorhydrique dans l'acétone, qui fournit de façon quasi-quantitative, les époxy-quinones 9 correspondantes. Dans le cas de l'époxy-acétal dibenzyloxylé 4b, on a en outre mis en évidence l'alcool benzylique libéré au cours de l'hydrolyse par chromatographie en phase gazeuse.

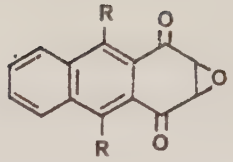
La différenciation des alcoxyles en RMN de même que la présence d'un carbonyle dans la molécule permettent de rejeter la structure bis-époxydique 10 dont l'hydrolyse aurait conduit au même résultat.



10



4(a,b,c,)
5a

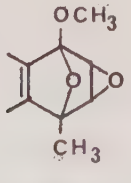


9a : R = H
b, c : R = C_6H_5

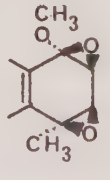
4°) Cas de l'isomère de type B' : l'époxy-oxépinne 7d

La structure de ce composé ne peut être postulée que d'après ses caractéristiques spectrographiques car il s'est révélé impossible, jusqu'à présent, d'en effectuer des transformations chimiques univoques et significatives. Cela tient sans doute à la réactivité multiple de la molécule, en particulier vis à vis des attaques acides; de plus nous ne disposions que de quantités réduites de ce produit, ce qui limitait beaucoup les essais.

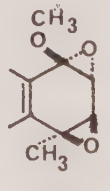
Les résultats de l'analyse centésimale et de la spectrographie de masse indiquent une formule brute qui en fait un isomère du photooxyde 1d. L'absence de bande carbonyle ou hydroxyle constatée dans le spectre infra-rouge conduisait alors à envisager, parmi d'autres, les structures 11 et 12 , correspondant à des processus d'isomérisation déjà trouvés ou envisagés pour certains endoperoxydes (7-8).



11



12 (cis)



12 bis (Trans)

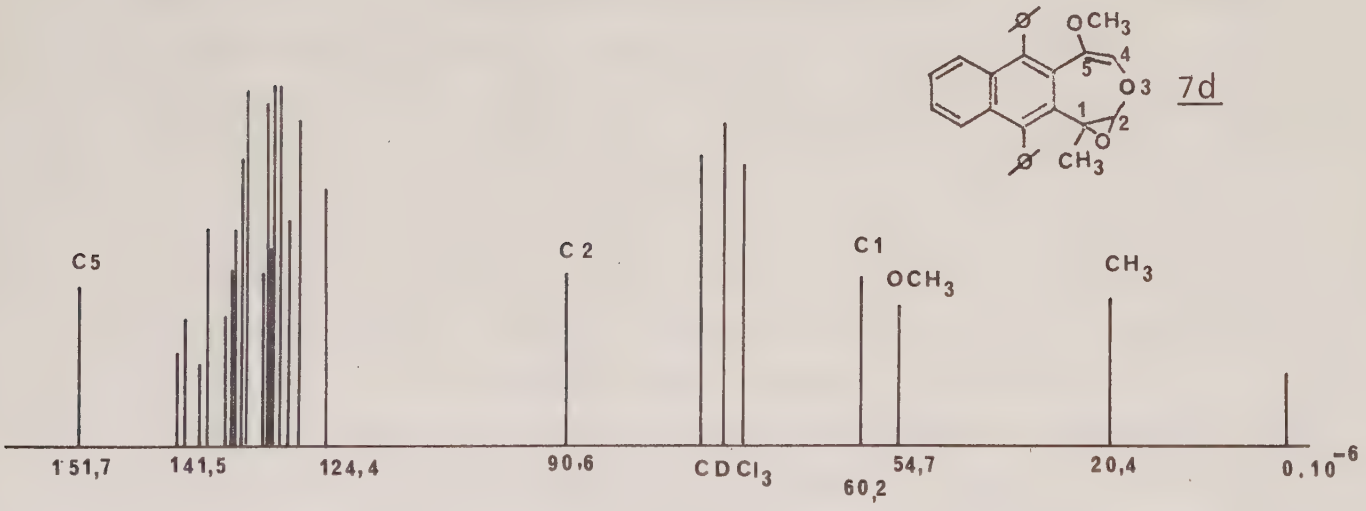
Toutefois, l'examen du spectre infra-rouge de l'isomère B', enregistré en solution dans le chloroforme, révèle une bande d'intensité faible à 1640 cm^{-1} qui correspond, sans doute, à la double liaison d'un groupement éther d'énol. Le spectre de résonance magnétique en chloroforme comporte, en plus du méthyle et du méthoxyle qui apparaissent relativement blindés par les restes phényles en péri (respectivement à 1.10^{-6} et $2,85.10^{-6}$), deux signaux d'égales intensités et non couplés l'un avec l'autre ni avec les méthyles, correspondant d'après l'intégration à 1H chacun; le déplacement chimique du premier de $4,8.10^{-6}$ est en accord avec un proton fixé sur un cycle époxydique, tandis que le second à $6,25.10^{-6}$ peut être attribué à un proton vinylique.

Des composés tels que les bis-époxydes 11 et 12 (cis) devraient présenter deux protons situés dans la zône 4 à $5,5.10^{-6}$ environ et couplés entre eux, avec dans le cas de 11 une constante de couplage voisine de 5 Hz. L'absence de couplage observée peut indiquer, soit que les deux protons sont éloignés l'un de l'autre, soit que l'angle dièdre que forment les liaisons C-H est voisin de 90°. Un tel angle est impossible dans le cas de 11 ou de 12 du fait du caractère di-équatorial des deux protons. De plus, dans le cas d'un bis-époxyde trans tel que 12 bis, il est admis que l'angle est voisin de 50° (9). On a vérifé par ailleurs que les résultats de l'effet Overhauser s'accordent parfaitement avec la structure 7d. Rappelons que l'effet Overhauser est une technique de RMN qui met à profit la possibilité de relaxation dipolaire mutuelle de deux protons spatialement proches et non couplés entre eux. Lorsque cette proximité existe, l'irradiation du signal de l'un des deux protons provoque une augmentation de l'intensité du signal de l'autre qui ne peut dépasser 50% (10). On vérifie ainsi que le proton vinylique situé à $6,25.10^{-6}$ est au voisinage du groupe méthoxyle : une irradiation du méthoxyle provoque un effet Overhauser de 30% sur le proton vinylique. De même le signal du proton tertiaire résonnant à $4,8.10^{-6}$ subit une augmentation de 28% par irradiation du reste méthyle. Ceci prouve le rapprochement spatial du méthyle et de ce proton.

D'autre part l'absence d'effet Overhauser entre les deux protons eux-mêmes confirme bien qu'ils sont éloignés l'un de l'autre.

En outre le spectre de résonance magnétique nucléaire de ^{13}C qu'il a été possible d'enregistrer* peut être interprété sur la base de la structure 7d. Ainsi, les attributions suivantes peuvent être faites ** :

- Le pic à $20,4.10^{-6}$ correspond au carbone du méthyle
- celui à $54,7.10^{-6}$ correspond au carbone du méthoxyle
- le pic à $60,2.10^{-6}$ correspond à un carbone quaternaire portant un atome d'oxygène, soit le carbone C_1
- le pic à $90,6.10^{-6}$ correspond à un carbone tertiaire portant deux atomes d'oxygène soit le carbone C_2
- les signaux compris entre 124,4 et $141,5.10^{-6}$ correspondent aux carbones aromatiques avec sans doute un des pics attribuable au carbone C_4
- le pic à $151.7.10^{-6}$ serait attribuable au carbone d'éther d'énol C_5 .



Spectre de RMN $[^{13}C]$ de l'époxy-oxépinne 7d.

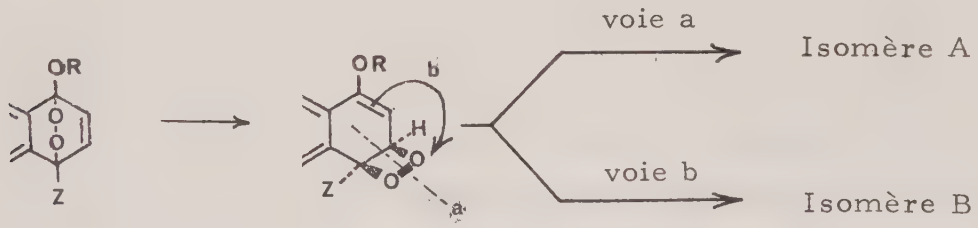
* Nous adressons nos vifs remerciements à la Société JEOL-USA, New-York,

** F. W. WEHRLI, Dr. Sc. Tech., VARIAN AG. NMR Research Laboratory, Zurich, avec le concours de Mme S. COMBRISSON que nous remercions specialement.

Comme on peut le constater la totalité des données spectrographiques que l'on possède sur ce composé s'accordent bien avec la structure d'époxy-oxépinne 7d. C'est donc cette structure qui semble la plus probable compte tenu des données actuelles.

C/ Mécanisme de l'isomérisation chimique

Il paraît probable que la première étape de la transformation des photooxydes 1 (a, b, c et d) en les isomères des types A et B est une isomérisation allylique du pont dioxygéné qui conduit au dioxétanne 1-2 correspondant, 13, instable, selon un mécanisme polaire. C'est le dioxétanne 1-2 qui serait l'intermédiaire commun de la formation des deux types d'isomères A et B. Ceux-ci proviendraient alors des deux possiblités de coupure de la liaison peroxydique, l'une de type homolytique aboutissant aux isomères de type A, tandis que l'autre hétérolytique aboutirait aux isomères des types B ou B' (Fig. II).



Z = R ou OR

(Fig. II)

La scission des dioxétannes 1-2 en deux dérivés carbonylés est maintenant bien connue (11). Toutefois le caractère homolytique ou concerté de la rupture reste l'objet de contreverses (12)(13). Nous discuterons successivement les deux étapes de l'isomérisation.

1°) Réarrangement allylique des photooxydes en dioxétanne 1-2

Dans le cas des photooxydes 1, les arguments en faveur d'un tel processus sont tirés de deux catégories d'observations qui concernent :

a - l'influence des conditions réactionnelles sur l'isomérisation chimique, et

b - l'action de réducteurs doux qui viennent dévier le cours de cette isomérisation.

Ces deux catégories d'observations sont présentées dans cet ordre, ci-après.

a) Influence des conditions réactionnelles sur l'isomérisation chimique :

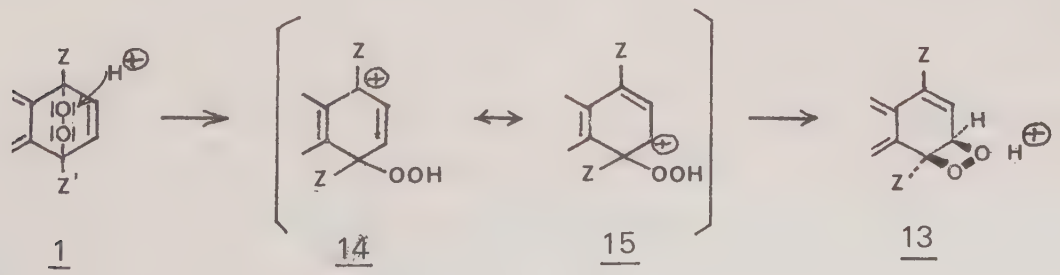
Elle permet de confirmer l'hypothèse d'une transposition allylique des photooxydes 1 en dioxétannes-1, 2 intermédiaires.

- Influence des catalyseurs acides :

On a pu constater que l'addition d'agents acides tels que les acides benzoique ou para-nitrobenzoique, accélère très nettement la double isomérisation des photooxydes 1 (a, b, c et d) au point que celle-ci peut devenir instantannée en présence de chlorure de zinc anhydre. L'influence favorable de la catalyse acide ressort très nettement de la comparaison des résultats du tableau ci-après (où le catalyseur employé était principalement l'acide p. nitrobenzoïque) et de ceux des réactions effectuées sans addition d'acide (voir Tableau p 43).

Photo-oxyde	Solvant	durée		Isomère A		Isomère B		
			2	3	6d	4	5	7d
1a	ØH+C	1h	10	71	-	7	-	
	MeOH+C	1h	12	71	-	0	7	-
1b	ØH+C	5mn	0	83	-	8	-	-
	MeOH+C	5mn	0	77	-	8	-	-
1c	MeOH+C	1h	4	73	-	10	-	-
1d	ØH+C	10j	5	76	70	-	-	7
	MeOH+C	12J	5	0	77	-	-	7
	ØH+$ZnCl_2$	< 1mn	0	80	0	-	-	5
C = acide paranitrobenzoïque								

On pouvait dès lors envisager une ouverture du pont peroxydique en hydroperoxyde 14 du fait de la protonation initiale d'un des oxygènes à la manière de ce qui s'observe en milieu aqueux (voir Ch. I, p.17) . L'absence d'eau dans ce cas devait conduire le carbocation 14 à se stabiliser par recyclisation sous sa forme mésomère 15, plus stable du fait de l'augmentation de la conjugaison, pour donner le dioxétanne 1-2 13 (Fig. III).



1 14 15 13

(Fig. III)

L'observation d'une isomérisation importante dans le benzène permettait de penser que la protonation, même si elle favorisait l'isomérisation, n'était pas indispensable et ceci nous a conduit à étudier l'influence des solvants.

- Influence du pouvoir de solvatation des solvants :

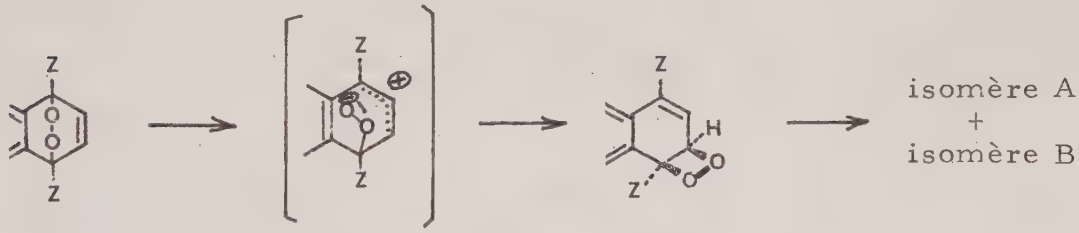
Cette étude a porté essentiellement sur le photooxyde méthoxylé et méthylé 1d en raison de sa plus grande stabilité et de la moindre facilité de son isomérisation chimique : une influence favorable des propriétés du solvant devait apparaitre de ce fait plus démonstrative. Les essais ont été réalisés en suivant par spectrométrie ultraviolette l'évolution à 75°C de solutionstoluèniques de ce photooxyde en présence d'une même quantité de solvants connus pour leurs pouvoirs de solvatation vis à vis des cations (DMF, DMSO, CH_3NO_2)(solvants dissociants) ou des anions (MeOH, p.crésol, acide acétique)(solvants ionisants)(14). Les pourcentages respectifs de dissociation thermique inévitable et d'isomérisation ont été rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Solvants ajoutés	constante diélectrique	p.Ka	durée	% dissociation	% isomérisation
Néant	2, 37		2h 10	85	15
~~$\varnothing$~~CH_3+DMSO	45-49		1h 55	88	12
— +DMF	37-38		1h 43	92	8
— + CH_3NO_2	36-37		1h 50	70	30
— + t. butanol	10-11		2h 05	95	5
— + MeOH	32-33	15, 5	1h	42	58
— + p. crésol	5	10, 4	ε	ε	100
— + AcOH	6-6, 5	4, 75	ε	ε	100

De la vue de ces résultats , il ressort clairement que les solvants solvatant les cations (dissociants) ne sont pas les meilleurs pour provoquer le réarrangement et qu'au contraire celui-ci se trouve favorisé par les solvants susceptibles de solvater les anions et en particulier l'anion hydroperoxyde.

Il est maintenant bien connu que la proticité du milieu est déterminante dans l'ionisation des liaisons du type RX par un effet de solvatation (14). Les ionisations de ce type de liaison sont également provoquées par les acides de Lewis et les acides protiques ce que l'on observe également pour le photooxyde 1d entre autres.

Ainsi, l'isomérisation du photooxyde 1d paraît donc initialement induite par une ionisation de la liaison entre l'oxygène peroxydique avec le carbone 1. Par analogie, l'isomérisation chimique des photooxydes 1a, 1b, 1c doit suivre également ce type de processus. La forme bipolaire résonnante 16 résultant de l'ionisation de la liaison dans 1 se recycliserait sous sa forme la plus conjuguée en dioxétanne-1,2 13 (Fig. IV).



1 16 13

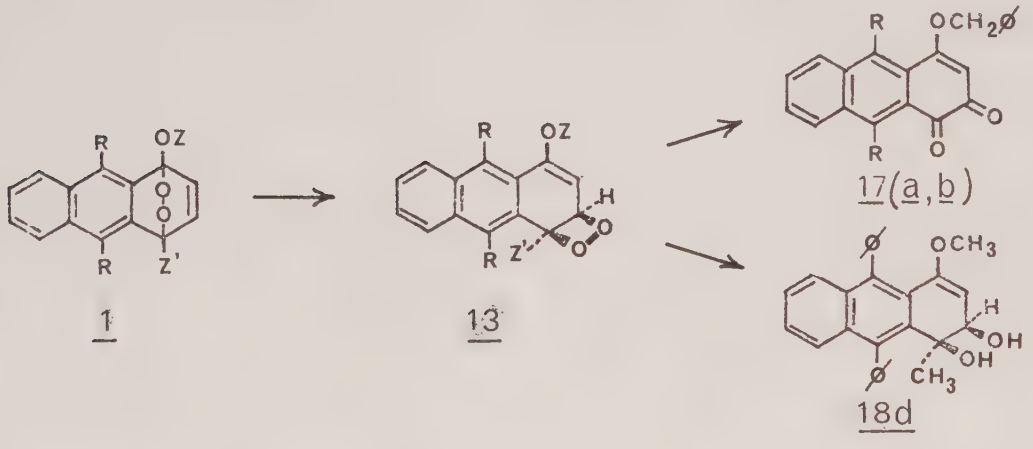
(Fig. IV)

b) Action des réducteurs doux : déviation du cours de l'isomérisation :

A défaut de les isoler, il aurait été souhaitable de mettre en évidence ces dioxétannes-1,2 intermédiaires afin de vérifier le processus d'isomérisation postulé; toutefois, les observations effectuées, au cours des isomérisations acido-catalysées, par les méthodes spectrographiques, en particulier par la RMN, n'ont pas permis d'en déceler la présence. Ainsi, avec les photooxydes 1 (b ou d) on ne

constate, même à basse température (-15°C), que la décroissance de l'intensité des signaux du photooxyde initial en même temps qu'apparaissent ceux qui correspondent à l'aldéhyde de coupure.

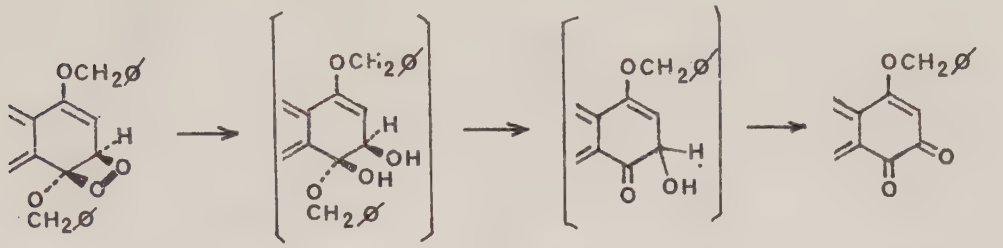
Néanmoins, l'action des agents réducteurs doux apporte une preuve du passage par des intermédiaires de ce type. Nous avons constaté en effet, au cours des essais de catalyse au moyen des acides de Lewis, que l'iodure de magnésium anhydre bouleversait le cours de l'évolution du photooxyde; ainsi, avec ce catalyseur, on isole à côté d'une proportion réduite ($\sim$ 10%) d'isomère A les aldéhydes de coupures 3, de nouveaux produits en porportions importantes; il s'agit dans le cas des photooxydes dibenzyloxylés 1a et 1b des ortho-anthraquinones benzyloxylées 17a et 17b (60%) et dans celui du photooxyde monométhoxylé et méthylé 1d, du diol-α 18d.



Ces deux types de composés peuvent d'ailleurs être obtenus dans des meilleures conditions en abandonnant les photooxydes 1 dans le méthanol en présence de thio-urée. Ainsi, le diol-α 18d est recueilli avec un rendement supérieur à 80% dans le cas du photooxyde 1d lorsqu'on opère avec un large excès de thio-urée. Il est très vraisemblable que ce diol-α 18d, est un produit de réduction du dioxétanne intermédiaire 13d car la thio-uréé possède des propriétés réductrices marquées vis à vis des peroxydes(15). Il est par suite compréhensible qu'on n'isole qu'un seul des deux diols stéréoisomères possibles et que celui-ci possède les deux groupements hydroxyles

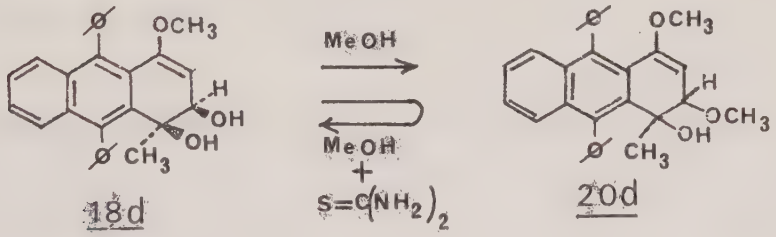
en position cis, comme on a pu le vérifier ultérieurement.

La formation des ortho-anthraquinones 17a et 17b, à partir des photooxydes 1a et 1b peut se justifier par la réduction des dioxétannes 13a et 13b avec passage par des cétols de type 19 dont la facile autooxydation doit aboutir aux ortho-quinones 17 (a ou b).



13 (a,b) 19 17 (a,b)

Dans le cas du photooxyde 1d, l'excès considérable de thio-urée qu'il est nécessaire d'ajouter, si l'on veut obtenir le diol 18d en rendement élevé, tient au fait que ce diol, dont l'un des hydroxyles est en position allylique, réagit spontanément sur le méthanol pour donner l'éther méthylique correspondant 20d et que cette réaction secondaire se trouve inhibée en présence d'importantes quantités de thio-urée.



18d 20d

Le mécanisme de réduction de la fonction peroxydique par la thio-urée est mal connu. Certains auteurs ont envisagé un transfert radicalaire d'hydrogène de la liaison H-S de l'isothiourée (Fig. V) (16); signalons que cette réaction s'accompagne dans notre cas d'un précipité colloïdal de soufre.

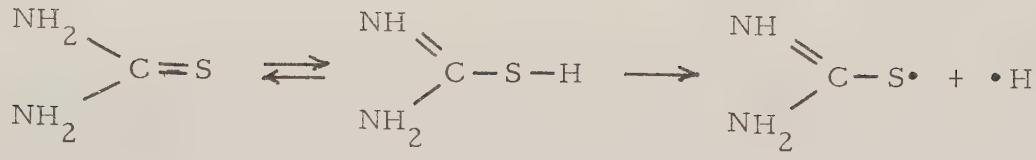


Fig. V

Il est intéressant de constater qu'avec ce réactif la formation des isomères du type A (les aldéhydes 3) et celle des isomères des types B ou B' (les composés 4, 5 et 7d) sont toutes les deux totalement inhibées. On peut y voir la confirmation que les isomères des deux types dérivent d'un même intermédiaire, à savoir le dioxétanne-1, 2.

- Structure des produits issus de la réduction :

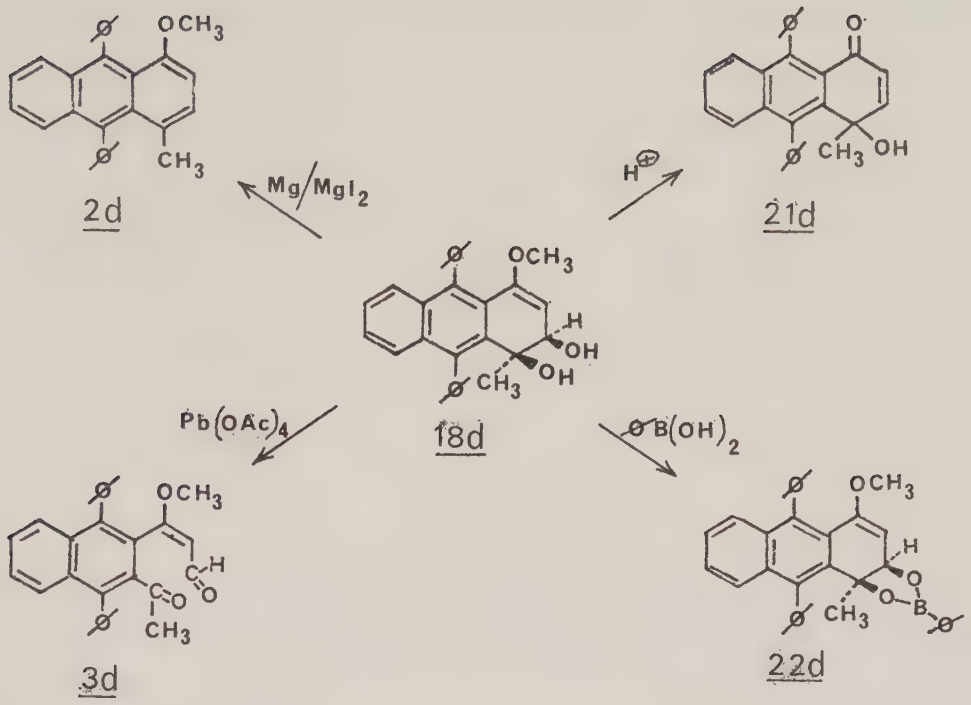
Cas des ortho-anthraquinones 17 (a et b) :

Ces composés colorés en jaune-orangé présentent de grandes analogies spectrographiques IR et UV avec la diphényl-9, 10 anthraquinone 1, 2 (17). Leurs spectre RMN montrent de plus la présence d'un seul reste benzyloxy et d'un seul proton éthylénique.

Cas du diol 18d :

En plus des données spectrographiques qui sont en accord avec elle, la structure de ce diol est confirmée par les transformations chimiques suivantes :

le diol 18d, traité à chaud dans le benzène par l'iodure de magnésium anhydre en présence de magnésium, fournit l'éther anthracénique initial 2d. L'hydrolyse du motif éther d'énol α-hydroxylé s'effectue aisément et aboutit à un quinol 21d, identique à celui qui est obtenu à partir du photooxyde par hydrolyse suivi deréduction (18). L'oxydation du diol 18d au moyen du tétra-acétate de plomb dans le benzène à froid, conduit au même céto-aldéhyde 3d que l'isomérisation du photooxyde 1d; on peut donc lui attribuer la configuration E.

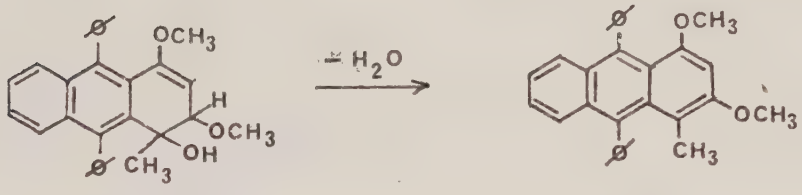


De plus, la formation facile d'un phénylboronate cyclique 22d dans le benzène anhydre démontre bien la disposition stérique cis des deux hydroxyles (19).

Cas du dérivé diméthoxylé 20d

Le spectre RMN de ce produit comporte deux méthoxyles différenciés, respectivement à 3, 1 et 3, 3. 10^{-6}, un méthyle à 1, 5. 10^{-6}, un hydroxyle, échangeable à l'eau lourde, situé à 2,6. 10^{-6} et deux protons, l'un tertiaire à 3, 5. 10^{-6} et l'autre, éthylénique à 5, 1. 10^{-6}; l'un et l'autre sont couplés entre eux avec une constante de 8 Hz. La courbe d'absorption UV de cet éther est pratiquement superposable à celle du diol 18d, il s'ensuit qu 'il doit possèder une structure analogue. C'est ce que confirme la déshydratation par le chlorure de thionyle qui livre un composé 23d dont la nature anthracénique s'établit sans ambiguité d'après le spectre d'absorption dans l'ultraviolet et le visible. De plus, le spectre de RMN de ce dernier correspond à une structure aromatique possédant en plus du méthyle, deux

méthoxyles. Dans le composé 20d la configuration du reste méthoxyle par rapport au groupe hydroxyle en α n'a pas été précisée.



20d 23d

2°) Evolution des dioxétannes-1, 2 intermédiaires

a) Formation des isomères du type A

L'évolution classique des dioxétannes-1, 2 est leur scission en deux composés carbonylés, dont l'un est libéré dans un état énergétiquement excité et se désactive par émission lumineuse(20) De nombreux exemples d'une telle scission sont maintenant connus [voir (21)] et dans certains cas le dioxétanne 1-2 a même pu être isolé à l'état cristallisé (22) (23).

Dans le cas des photooxydes 1, il ne semble pas faire de doute que les isomères aldèhydiques A proviennent de la scission du cycle dioxygéné de l'intermédiaire dioxétannique 13. Une telle scission libératrice d'énergie a d'ailleurs été admise par M.T. WILSON (24) dans son étude sur le photooxyde diméthoxylé 1c.

b) Formation des isomères des types B et B'

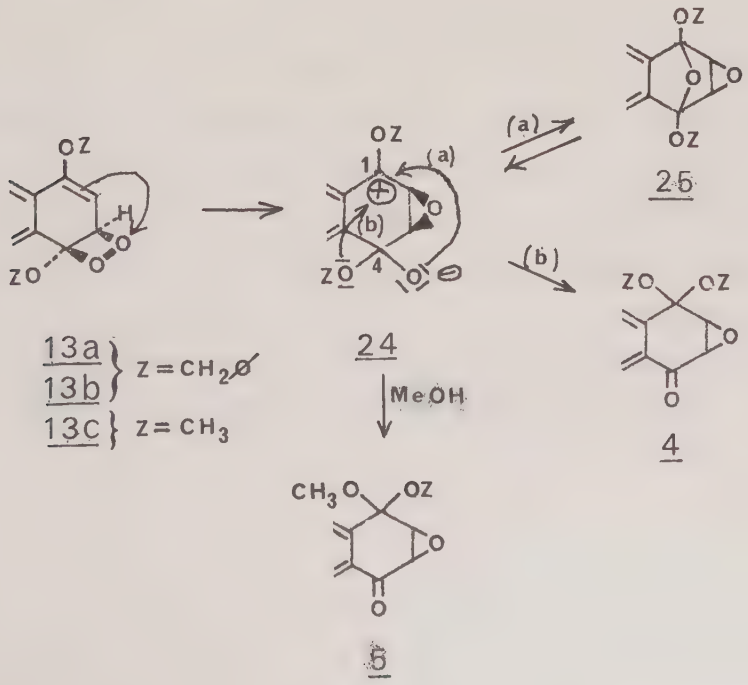
Ces isomères apparaissent comme des satellites des isomères du type A car ils se forment toujours simultanément et

dans une proportion toujours voisine de 10% par rapport aux isomères A, quelques soient les conditions réactionnelles. Leur formation, comme celle des isomères A , se trouve inhibée par l'adjonction de thiourée. Il est donc très probable qu'ils dérivent d'un second type d'évolution des dioxétannes 1-2, concomitant au premier.

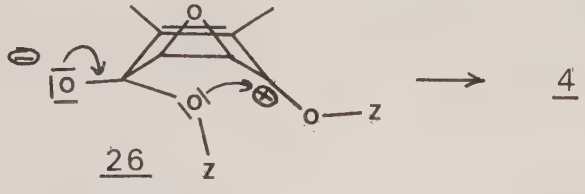
Nous discuterons successivement la formation des isomères du type B puis B'.

α - Cas des isomères du type B : les époxy-acétals 4 (a, b, et c) et 5a :

La présence d'un groupement époxyde dans ces isomères conduit à penser que le premier temps de leur formation consiste en une attaque nucléophile de l'un des oxygènes de cycle dioxétannique par les électrons π de la double liaison de l'éther d'énol. Cette attaque est très vraisemblable du fait de la proximité dans l'espace des deux groupements. Ce type d'attaque se retrouve d'ailleurs dans le mécanisme d'époxydation des cétones α-β éthyléniques par l'eau oxygénée en milieu alcalin (25). Dans le cas présent elle doit conduire à l'espèce bipolaire 24.



On pouvait s'attendre à ce que cette espèce bipolaire fournisse, par recombinaison, le bis-époxyde dialcoxylé 25 [voie (a)]. Mais du fait des propriétés ionisantes du milieu et de la tension importante à laquelle serait soumis le composé bicyclique 25, ce dernier se trouverait en équilibre avec la forme bipolaire 24. L'intermédiaire zwitterionique 24 se stabiliserait alors, par la migration intramoléculaire d'un groupe alcoxyle de la position 4 à la position 1, avec formation d'un carbonyle en 4 [voie (b)]. De telles migrations transannulaires sont connues pour se produire lorsque la proximité des positions mises en jeu les autorise. Dans le cas présent, si l'on représente l'intermédiaire zwitterionique dans la conformation 26, on conçoit qu'une telle migration puisse se produire (Fig. VI).

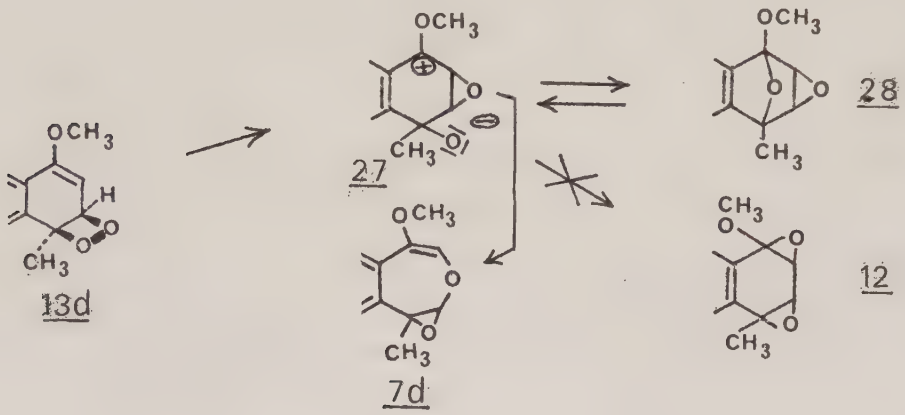


(Fig. VI)

Le comportement du photooxyde 1b qui fournit 4b même lorsqu'on le laisse reposer dans le méthanol, indique que la migration intramoléculaire d'un reste alcoxyle est très favorisée par rapport à la réaction intermoléculaire d'attaque nucléophile du zwitterion 24 par une molécule de l'alcool utilisé comme solvant qui pourrait conduire à 5b. Les deux possibilités d'évolution sont toutefois en compétition, puisque dans le cas du photooxyde 1a non phénylé en méso, où le sommet 1 est par suite plus dégagé, on obtient effectivement 5a à la place de 4a, lorsqu'on opère en méthanol. La formation de 5a est d'ailleurs à considérer comme une preuve de la présence transitoire de l'espèce zwitterionique 24 au cours de l'isomérisation.

β - Formation de l'isomère de type B' : l'époxy-oxépinne 7d

Dans le cas du photooxyde 1d, comme dans le cas précédemment exposé, le zwitterion 27 serait en équilibre avec la forme neutre 28. Un réarrangement intramoléculaire analogue au précédent est impossible puisqu'il impliquerait la migration intramoléculaire du méthyle de la position 4 à la position 1.

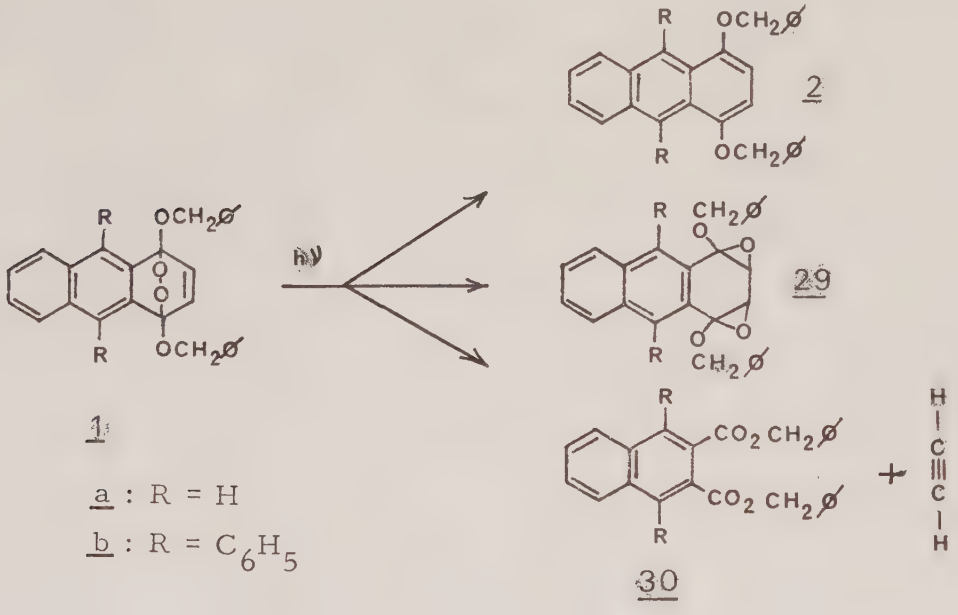


(Fig. VII)

Le zwitterion 27 n'évolue pas non plus vers le bis-époxyde 12, sans doute parce que cette évolution exigerait une ouverture de l'époxyde du même côté que l'attaque de l'anion alcoolate. Une telle ouverture est très défavorisée et cela justifie sans doute que l'attaque nucléophile sur le carbone 3 s'accompagne d'une migration de la liaison carbonée 2-3 vers le sommet 1 chargé positivement. La stabilisation de l'intermédiaire 27 en époxy-oxépinne 7d serait par suite le résultat d'un réarrangement de type "push-pull" (Fig. VII).

III - TRANSFORMATIONS PHOTOCHIMIQUES DES PHOTOOXYDES 1(a, b, d)

Il est connu que sous l'effet de l'excitation lumineuse les endoperoxydes peuvent subir des transformations différentes de celles qui interviennent dans l'état fondamental, sous l'effet de la chaleur ou des solvants. Ainsi la photo-isomérisation en bis-époxyde, transformation générale chez les endoperoxydes, avait déjà été mise en évidence dans le cas du photooxyde 1a.



1

a : R = H

b : R = C_6H_5

30

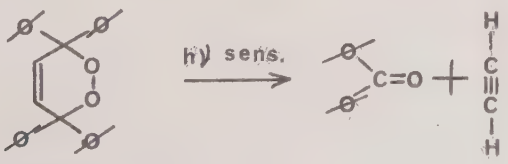
L'irradiation de celui-ci, à -50°C, dans l'éther, déterminait la lente précipitation du bis-époxyde 29a (26). Avec le photooxyde 1b nous n'avons pas pu mettre en évidence la même isomérisation car il n'apparaît pas de précipité dans des conditions analogues aux précédentes et le mélange obtenu est fort complexe. Toutefois, il n'est pas exclu qu'elle se produise : la grande fragilité des bis-époxydes dialcoxylés du type 29 pourrait expliquer à la fois l'impossibilité de les isoler et la complexité du mélange obtenu.

Une nouvelle transformation photochimique a cependant été trouvée avec les deux photooxydes 1a et 1b; il s'agit de la dissociation en diesters naphtaléniques 30 et acétylène. Ainsi, après irradiation directe du photooxyde méso diphénylé 1b en benzène ou THF, par une lampe "SP 500" ($\lambda \geqslant 240$ nm), à +20°C comme à -50°C, on a pu séparer par chromatographie du mélange complexe formé, trois produits principaux : l'aldéhyde-ester 3b (20%), le diéther anthracénique initial 2b (5%) et le diester dibenzylique-2, 3 30b (13%). Si l'origine photochimique des deux premiers composés n'est pas certaine, il n'en est pas de même pour le diester 30b qui n'a jamais été trouvé en l'absence d'irradiation. Le second fragment de la molécule a pu être caractérisé sous forme d'acétylure cuivreux (27). On a vérifié par ailleurs que le diester 30a et l'acétylène pouvaient également être isolés ou caractérisés dans la solution éthérée d'irradiation du photooxyde 1a. Cette dissociation accompagne donc l'isomérisation en bis-époxyde 29a. Les diesters naphtaléniques 30 ont été identifiés par comparaison à des échantillons préparés par action du chlorure de benzyle sur les sels d'argent des diacides correspondants.

La photodissociation en diester et acétylène avait été également mise en évidence après irradiation du photooxyde diméthoxylé 1c en solution benzènique; elle se produit là encore en proportion modérée concurremment à d'autres processus.

On peut penser qu'elle découle d'une dissociation directe du photooxyde dialcoxylé à l'état excité, favorisée par la stabilisation apportée par les fonctions esters. On a vérifié en tout cas que l'irradiation directe du bis-époxyde 29a en solution dans le benzène ne conduisait ni au diester 30a, ni à l'acétylène.

Il faut signaler qu'une photodécomposition analogue a été constatée avec le photooxyde de tétraphényl-1, 1, 4, 4 butadiène 31. Sous l'effet d'une irradiation photosensibilisée, il se forme en effet de la benzophénone et de l'acétylène (28).



31

Dans le cas du photooxyde mixte méthylé et monométhoxylé 1d on n'a pu mettre en évidence ni la photo-isomérisation en bis-époxyde, ni la photo-dégradation en acétylène et céto-ester naphtalènique. L'une des raisons pourrait en être l'importance accrue de la photodissociation en oxygène et éther anthracénique initial 2d . On trouve, en effet, après irradiation, à côté d'un faible pourcentage d'aldéhyde 3d (10 %) une proportion importante (40 %) d'éther anthracénique initial 2d. Cette dissociation est certainement photo-induite car elle ne se produit pas à partir d'une même solution conservée à l'abri de l'irradiation pendant le même laps de temps.

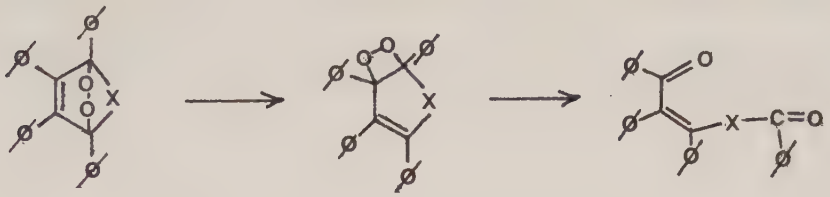
IV - CONCLUSION

En résumé, les transformations des photooxydes-1, 4 mono ou dialcoxylés en 1-4 sont assez complexes puisque à côté de la dissociation thermique aisée et de la facile hydrolyse, due au caractère acétalique des groupements présents, il se produit une isomérisation allylique facile qui, par l'intermédiaire de dioxétannes non isolables conduit à deux types d'isomères :

- les isomères du type A, dérivés dicarbonylés de coupure symétrique du dioxétanne,
- les isomères des types B et B' résultant de la coupure hétérolytique du dioxétanne.

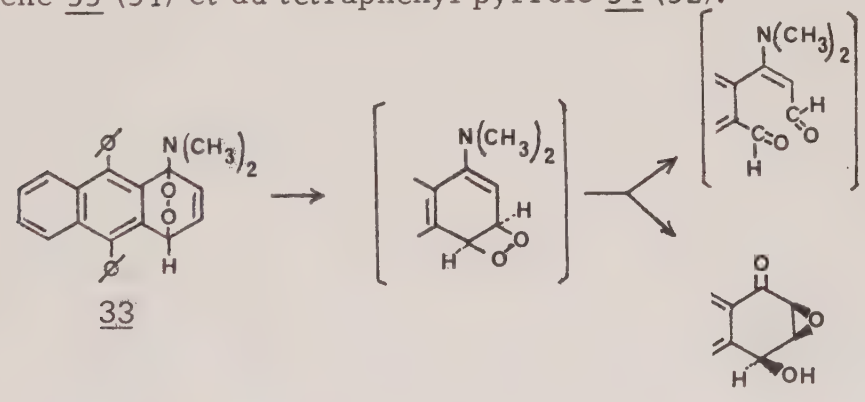
On trouve dans la littérature des comportements analogues dans les cas où l'isomérisation allylique d'un endoperoxyde 1-4 en dioxétanne se trouve favorisée par l'augmentation de la conjugaison.

Il ne se forme le plus souvent que les produits de coupure du dioxétanne par exemple avec le tétraphényl-furanne 31 (29) ou le pentaphényl-pyrrole 32 (30).

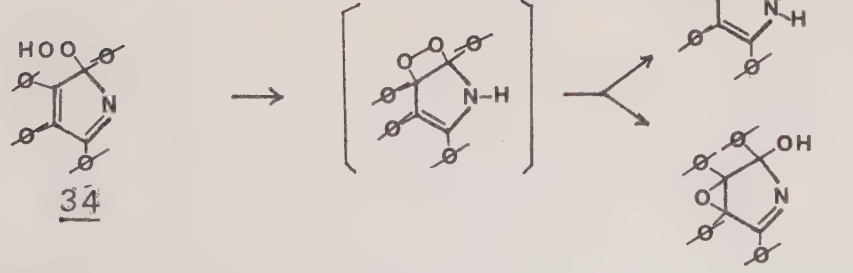


31 : X = O
32 : X = N-Ø

Mais lorsqu'un hétéroatome se trouve fixé sur un carbone peroxydique, on observe également les deux types d'évolution par exemple avec les photooxydes du N, N diméthyl amino 1 diphényl-9,10 anthracène 33 (31) et du tétraphényl pyrrole 34 (32).



33



34

Ces isomérisations qui sont sous la dépendance des solvants ou d'une catalyse acide viennent gêner beaucoup l'étude du comportement photochimique de ces photooxydes.

Par ailleurs, une réaction nette des photooxydes dialcoxylés est leur photo-dissociation en diester et acétylène, réaction qui n'avait pas été constatée jusqu'à présent. Là encore il doit s'agir d'un mode général d'évolution des endoperoxydes, mais cette fois-ci à l'état excité.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I - TRANSFORMATIONS CHIMIQUES DES PHOTOOXYDES 1

Pour les transformations chimiques des photooxydes, nous décrivons seulement la technique qui conduit aux meilleurs résultats préparatifs.

Cas du photooxyde 1a :

a) en benzène :

En raison de la faible stabilité du photooxyde 1a, celui-ci est formé in situ dans le milieu; à 925 mg de dibenzyloxy-1,4 anthracène dissous dans 400 cm^3 de benzène RP anhydre, on ajoute 300 mg d'acide para-nitrobenzoïque. Cette solution est irradiée à température ordinaire de façon à former le photooxyde 1a en opérant selon la technique décrite (Chap. I). Après 45 mn d'irradiation, on abandonne la solution pendant 4h sous agitation à température ambiante et à l'obscurité. On élimine l'acide par filtration sur couche de carbonate de sodium anhydre. Le filtrat est évaporé et le résidu est soumis à une chromatographie sur couche mince (C.C.M.) (5 plaques; éluant : benzène). On obtient trois bandes :

1) - Rf 0,3 : 710 mg d'aldéhyde-ester 3a (Rdt 71%) F = 99°C.

2) - Rf 0,6 : après un nouveau traitement en C.C.M. 71 mg d'époxy-acétal 4a (Rdt 7%) F = 132-133°C.

3) - Rf 0,9 : 80 mg de dérivé anthracénique initial 2a (Rdt 12%) F = 151°C.

(Benzyloxy-1 formyl-2 vinyl)-3 naphtalène carboxylate-2 de benzyle 3a

Cristaux incolores. F = 99-100°C (éther diisopropylique)

Analyse : $C_{28}H_{22}O_4$, calc % : C 76, 60 H 5, 25 O 15, 15
Tr 76, 6 5, 3 15, 3

Spectre IR, (KBr) : ν C - H 2830 cm^{-1}, ν C = O (ester) 1715 cm^{-1}
ν C = O aldéhyde 1660 cm^{-1}; ν C = C 1605 cm^{-1}.

Spectre UV, (éther) λ max nm (log ε) : 234(4, 76); 325(3, 17) ;
338(3, 27).

Spectre RMN, ($CDCl_3$) $\delta_{TMS} = 0$: 2H(CH_2) (s) à 4, 9. 10^{-6};
2H(CH_2) (s) à 5, 3. 10^{-6}; 1H (H éthylénique) (d) à 5,9. 10^{-6}
avec J = 8 Hz; 10H (aromatiques) (m) 7, 3-7, 4. 10^{-6};
5H (aromatiques) (m) à 7, 8. 10^{-6}; 1H (H_4) (s) à 8,7. 10^{-6};
1H (H aldéhydique) (d) à 9, 5. 10^{-6} avec J = 8 Hz.

Epoxy-2, 3 dibenzyloxy-4, 4 tétrahydro-1, 2, 3, 4 anthracènone-1, 4a

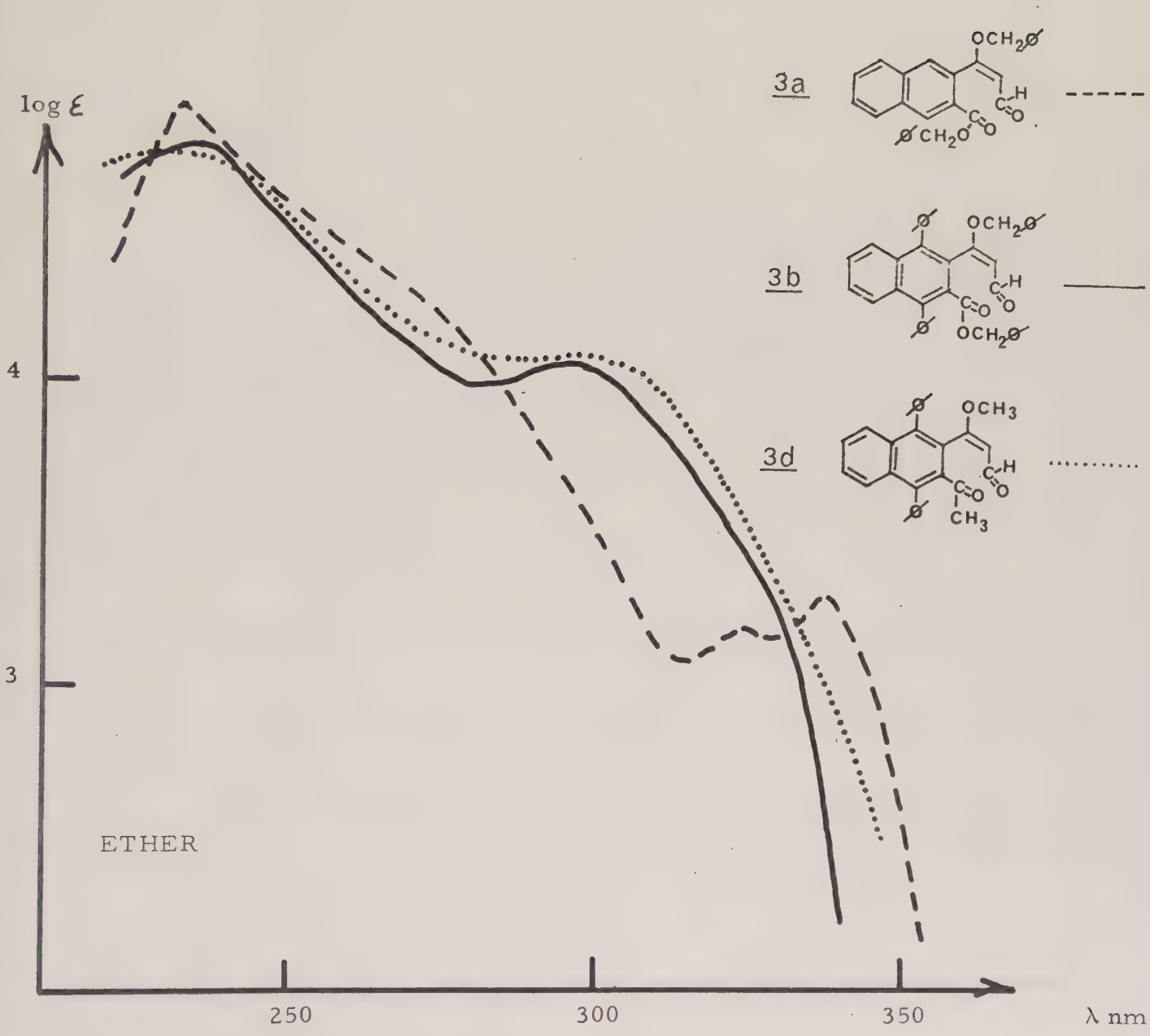
Cristaux incolores. F = 132-133°C (éther diisopropylique)

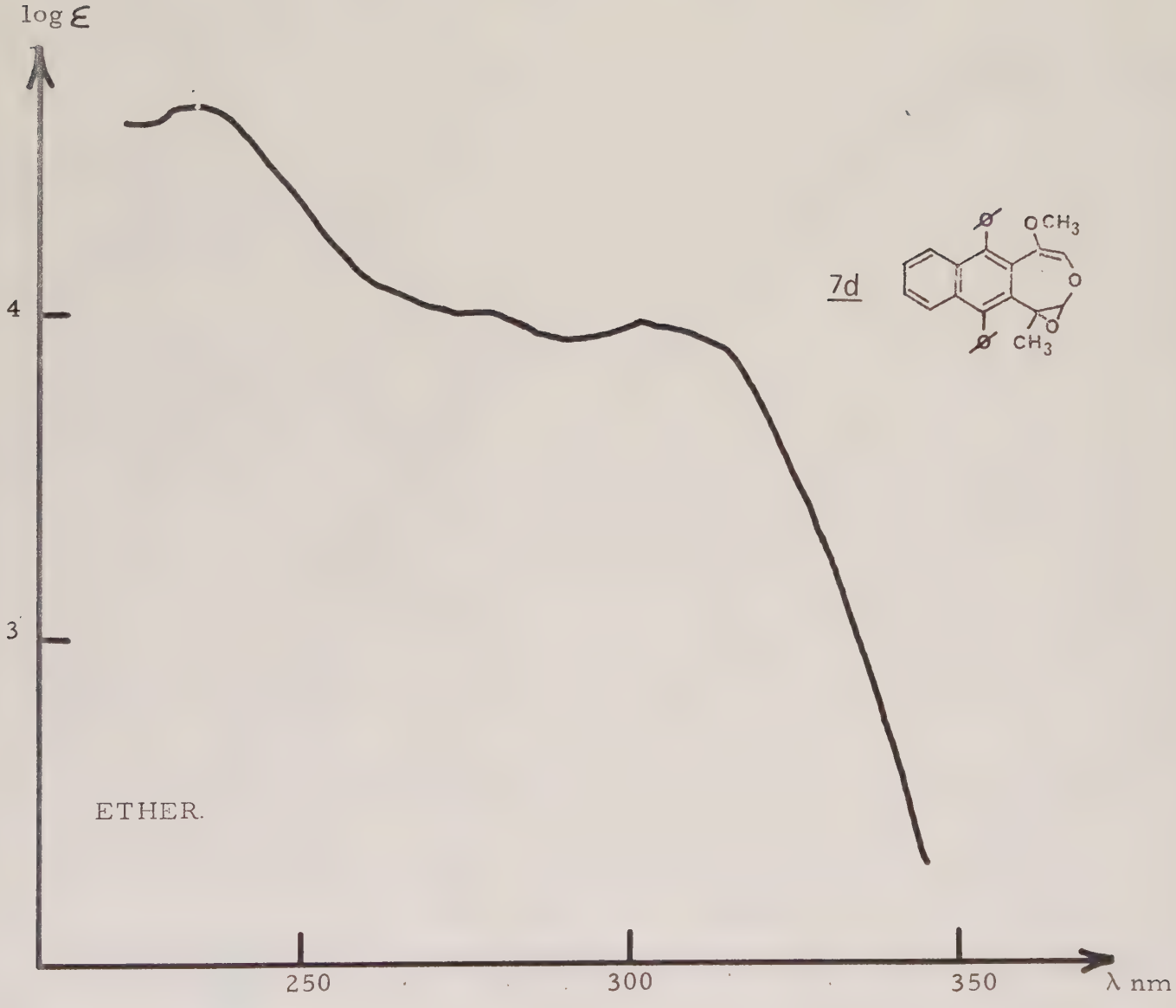
Analyse : $C_{28}H_{22}O_4$; Calc % : C 79, 60 H 5, 25 O 15, 15
Tr 79, 72 5, 27 15, 33

Spectre IR; (KBr) : ν C = O 1685 cm^{-1}

Spectre UV, (éther) λmax nm (log ε) : 247(4, 54); 255(4, 59);
289(3, 90); 300(ép)(3, 81); 345(3, 34).

Spectre RMN, ($CDCl_3$) $\delta_{TMS} = 0$: 2H(H_2 + H_3) (q) δ_A =3,89. 10^{-6}
$\delta_B = 4, 28. 10^{-6}$, $J_{AB} = 4, 5$ Hz;


log ε
4
3
ETHER
250
300
350
λ nm
3a
3b
3d
OCH2Ø
CH2Ø
OCH3
CH3
H
C=O


log ε
4
3
ETHER.
250
300
350
λ nm
7d
OCH3
O
O
CH3

$2H(CH_2)$ (q) $\delta_{A'} = 4,07.10^{-6}$ $\delta_{B'} = 4,68.10^{-6}$ avec $J_{A'B'} = 11,5$ Hz; $2H(CH_2)$ (s) à $5,18.10^{-6}$; 14H (aromatiques) (m) $7,2\text{-}8.10^{-6}$; 1H (H_9) (s) à $8,4.10^{-6}$; 1H (H_{10}) (s) à $8,5.10^{-6}$.

b) en méthanol :

En raison de la faible solubilité du photooxyde 1a dans le méthanol, on dissout 925 mg de dibenzyloxy 1-4 anthracène dans le minimum de benzène RP anhydre ($\sim$100 cm^3) dans lequel on ajoute 300 cm^3 de méthanol à 99,9% redistillé. La suite des opérations est identique à la technique ci-dessus à l'exception de la filtration sur Na_2CO_3. On recueille :

- 715 mg d'aldéhyde-ester 3a (Rdt 71%) F = 99°C.
- 68 mg d'époxy-acétal benzyloxylé-méthylé 5a (Rdt 7%) F = 137-138°C.
- 81 mg de diéther 2a , F = 151°C.

Epoxy-2, 3 benzyloxy-4 méthoxy-4 tétrahydro-1, 2, 3, 4 anthracénone-1

Cristaux incolores, F = 137-138°C (hexane-éther diisopropyle:4/1)

Analyse : $C_{22}H_{18}O_4$, Calc % : C 76,28 H 5,24 O 18,48
Tr 76,42 5,39 18,60

Spectre IR, (KBr) : ν C = O 1690 cm^{-1}

Spectre UV, (éther) λmax nm (logε) : 247(4,47); 255(4,53); 289(3,82), 300(ép) (3,73); 345(3,26).

Spectre RMN, ($CDCl_3$) $\delta_{TMS} = 0$: $3H(CH_3)$ (s) à 3.10^{-6}; $2H(H_2+H_3)$ (q) $\delta_A = 3,70.10^{-6}$, $\delta_B = 4,06.10^{-6}$ avec $J_{AB} = 4,5$ Hz; $2H(-CH_2)$ (s) à $4,9.10^{-6}$; 9H (aromatiques) (m) à $7,4.8.10^{-6}$; 1H(H_9) (s) à $8,15.10^{-6}$; 1H(H_{10})(s) à $8,5.10^{-6}$.

Cas du photooxyde 1b :

A 1g de photooxyde 1b dans 400 cm^3 de benzène RP anhydre on ajoute 300 mg d'acide para-nitrobenzoïque. La suite de l'opération est identique aux cas précédents. On isole :

- 830 mg d'aldéhyde-ester 3b (83%) F = 166-167°C.
- 80 mg d'époxy-acétal 4b (8%) F = 206-207°C.

En opérant dans le méthanol, on obtient le même résultat.

(Benzyloxy-1 formyl-2 vinyl)-3 diphényl-1, 4 naphtalène carboxylate-2 de benzyle. 3b,

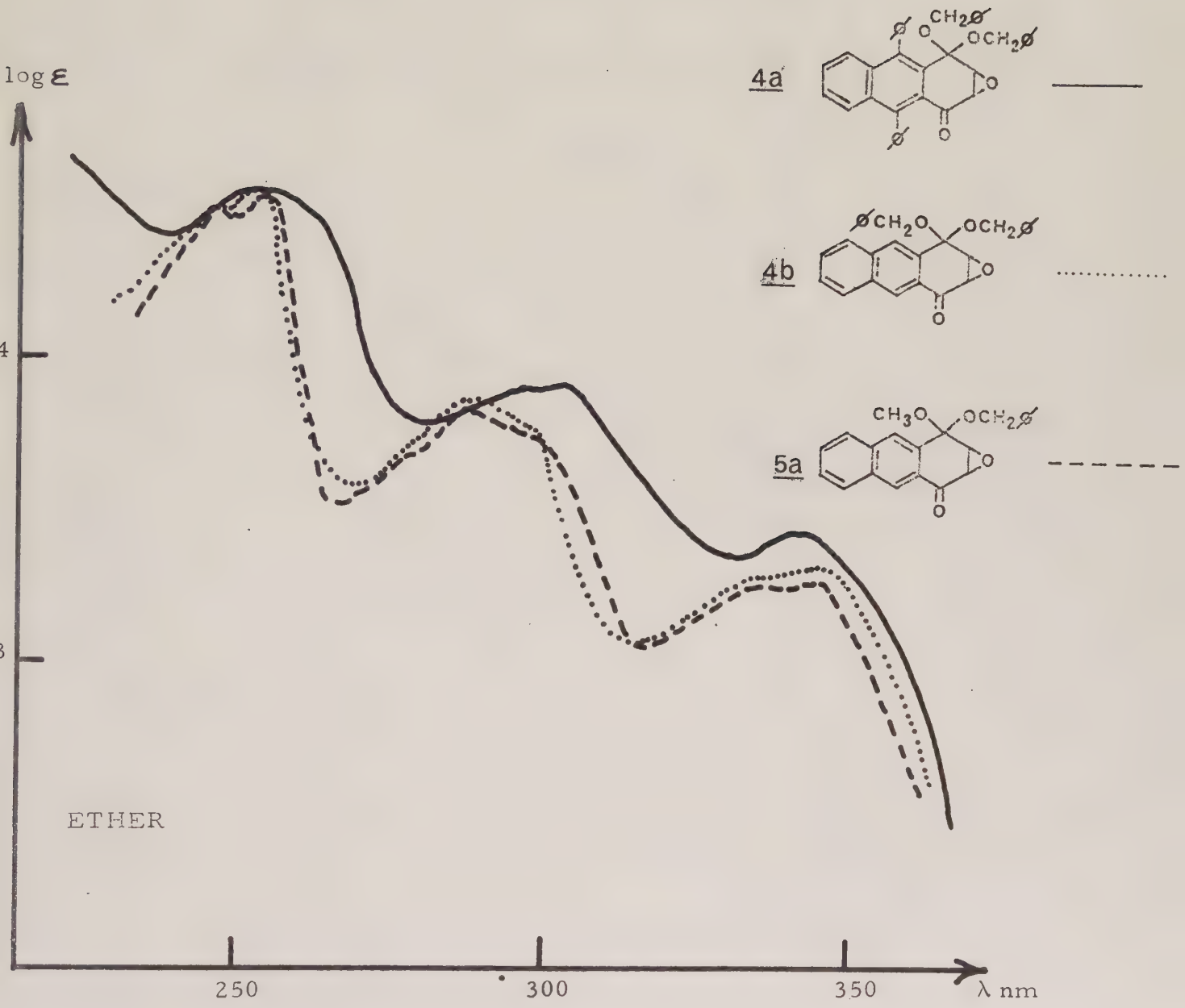
Cristaux incolores, F = 166-167°C (éthanol)

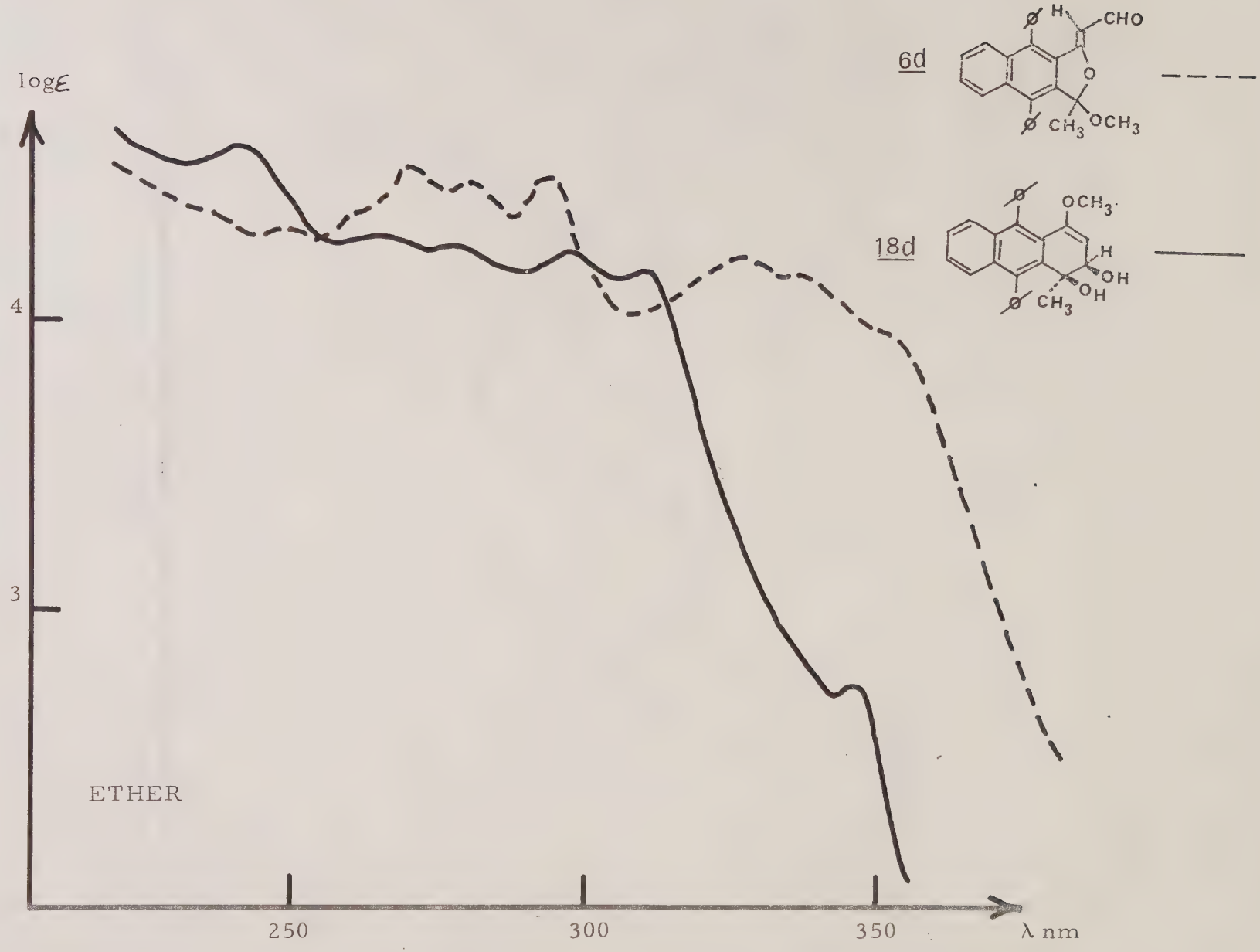
Analyse : $C_{40}H_{30}O_4$, Calc % : C 83, 60 H 5, 26
Tr 83, 47 5, 35

Spectre IR, (KBr) : ν C - H 2840 cm^{-1}, νC = O (ester) 1740 cm^{-1}
ν C = O (aldéhyde) 1660 cm^{-1}, ν C = C 1605 cm^{-1}.

Spectre UV, (éther) λmax nm (log ε) : 237(4, 77); 294(4, 03).

Spectre RMN, ($CDCl_3$) $\delta_{TMS} = 0$: 2H(CH_2) (q) à 4, 5. 10^{-6} avec J = 11 Hz; 2H(CH_2) (q) à 4, 9. 10^{-6} avec J = 11 Hz; 1H(éthylénique) (d) à 5, 4. 10^{-6} avec J = 8 Hz; 24H (aromatiques) (m) à 7, 4. 10^{-6} ; 1H (aldéhydique) (d) à 9, 6. 10^{-6} avec J = 8 Hz.


log ε
4
3
ETHER
250
300
350
λ nm
4a
4b
5a


log ε
4
3
ETHER
250
300
350
λ nm
6d
CHO
H
O
CH3
OCH3
18d
OCH3
H
OH
OH
CH3

Epoxy-2, 3 dibenzyloxy-4, 4 diphényl-9, 10 tétrahydro-1, 2, 3, 4 anthracènone-1 4b

Cristaux incolores F = 205-206°C (acétonitrile).

Analyse : $C_{40}H_{30}O_4$, Clac % C 83, 60 H 5, 26
Tr 83, 79 5, 34

Spectre IR; (KBr) : ν C = O 1705 cm^{-1}

Spectre UV, (éther) λmax nm (log ε) : 252(4, 55); 303(3, 91); 342(3, 43).

Spectre RMN, ($CDCl_3$) $\delta_{TMS} = 0$: $2H(CH_2)$ (q) $\delta_A = 4,50.10^{-6}$, $\delta_B = 4,75.10^{-6}$, $J_{AB} = 12,5$ Hz; $2H(CH_2)$ (q) $\delta_{A'} = 4,55.10^{-6}$, $\delta_{B'} = 4,55$, $J_{A'B'} = 11$ Hz; $2H(H_2 + H_3)$ (q) $\delta_{A''} = 4,05$, $\delta_{B''} = 3,70$, $J_{A''B''} = 5$ Hz; 24H (aromatiques) à $7,2.\ 7,5.10^{-6}$.

Cas du photooxyde 1c :

On opère comme pour 1a. En partant de 925 mg de diméthoxy-1, 4 diphényl-9, 10 anthracène en présence de 300 mg d'acide para-nitrobenzoïque dans 400 cm^3 de benzène RP anhydre, on obtient :

- 730 mg d'aldéhyde-ester 3c (Rdt 73%), F = 159-160°C identifié à un échantillon authentique (5).
- 100 mg d'époxy-acétal 4c (Rdt 10%) F = 187-188°C.
- 3mg de diéther anthracénique 2c.

Dans le méthanol ou l'éthanol les résultats obtenus sont identiques.

Epoxy-2, 3 diméthoxy-4, 4 diphényl-9, 10 tétrahydro-1, 2, 3, 4 anthracénone -1 4c :

Cristaux incolores F = 187-188°C (acétonitrile)

Analyse : $C_{28}H_{22}O_4$: Calc % C 79, 60 H 5, 25 O 15, 15
Tr 79, 5 5, 2 15, 1

Spectre IR (KBr) : ν C = O 1695 cm^{-1}

Spectre UV,(éther) λmax nm (log ε) : 265(4, 51); 302(3, 86); 310(3, 86); 352(3, 38).

Spectre RMN ($CDCl_3$) δ_{TMS} =0 : 3H(OCH_3) (s) à 3, 05. 10^{-6}; 3H(OCH_3) (s) à 3, 08. 10^{-6}; 2H(H_2+H_3) (q) δ_A = 3,63.10^{-6}; δ_B = 3, 93. 10^{-6}, J_{AB} = 4, 5 Hz; 14H (aromatiques) (m) à 7, 2-7, 5. 10^{-6}.

Cas du photooxyde 1d :

On opère comme pour 1b. Toutefois, on chauffe 4 h au reflux du solvant au lieu de l'abandon à température ordinaire qui demande dans ce cas un temps trop long (de l'ordre de 10 jours). A partir de 1g du photooxyde 1d dans 400 cm^3 de benzène anhydre en présence de 300 mg d'acide paranitrobenzoïque, on obtient :

- 770 mg d'aldéhyde-cétone 3d (Rdt 77%) F = 197°C.
- 70 mg d'époxy-oxépinne 7d (Rdt 7%) F = 270°C.
- 90 mg de méthoxy-1 méthyl-4 diphényl-9, 10 anthracène (Rdt 10%) F = 187°C.

[Epoxy-1, 2 méthyl-1 méthoxy-5 diphényl-6, 11 dihydro-1, 2 naphto (-2, 3-d)] oxépinne 7d

Cristaux incolores F = 270°C.

Analyse : $C_{28}H_{22}O_3$, Calc % C 82, 73 H 5, 45 O 11, 81
Tr 82, 6 5, 4 12,0

Spectre IR, ($CHCl_3$) : ν C = C 1640 cm^{-1}

Spectre UV, (éther) λmax nm (logε) : 235(4, 62); 250(4, 36); 280(3, 99); 304(3, 95); 314(ép) (3, 89).

Spectre RMN, ($CDCl_3$) $\delta_{TMS} = 0$: 3H(CH_3) (s) à 1,2. 10^{-6}; 3H(OCH_3) (s) à 3. 10^{-6} ; 1H(H_2) (s) à 5. 10^{-6}; 1H(H_2) (s) à 5. 10^{-6}; 1H(H_4) (s) à 6, 4. 10^{-6}; 14H(aromatiques) (m) à 7, 2-7, 6. 10^{-6}.

Effet OVERHAUSER :
Spectre RMN ^{13}C : } voir la partie théorique.

[Acétyl-3 diphényl-1, 4 naphtyl-2,]-3 méthoxy-3 propénal-(E) 3d

Cristaux incolores F = 197-198°C (acétonitrile)

Analyse : $C_{28}H_{22}O_3$, Calc % C82, 73 H 5, 45 O 11, 81
Tr 82, 86 5, 49 11, 67

Spectre IR, (KBr) : ν C - H 2830 cm^{-1}, ν C = O (cétone) 1705 cm^{-1}, ν C = O (aldéhyde) 1670 cm^{-1}, ν C = C 1615 cm^{-1}.

Spectre UV, (éther) λmax nm (log ε) 235(4, 71); 295(4, 07);

Spectre RMN, ($CDCl_3$) $\delta_{TMS} = 0$: 3H(CH_3) (s) à $1,9.10^{-6}$;
3H(OCH_3) (s) à $3,6.10^{-6}$; 1H (éthylénique) (d) à $5,35.10^{-6}$
avec J = 8 Hz; 14H (aromatiques) (m) à $7,5.10^{-6}$;
1H (aldéhydique) (d) à 9.10^{-6} avec J = 8 Hz.

II - TRANSFORMATION DE L'ALDÉHYDE 3d EN ALDÉHYDE CYCLIQUE 6d

On porte au reflux pendant 4h une solution de 75 mg d'aldéhyde-cétone 3d et de 10 mg d'acide paranitrobenzoïque dans 30 cm^3 de méthanol à 99, 9% redistillé. On précipite par addition d'eau, extrait à l'éther, et lave au Na_2CO_3 aqueux. Après le traitement habituel, le résidu est soumis à une chromatographie sur couche mince (éluant : benzène 80%, éther 20%). On recueille 69 mg d'aldéhyde 6d.

[Méthyl-3 méthoxy-3 diphényl-4, 9 dihydro-1, 3 naphto(2, 3.C) furylidène]-2 éthanal 6d :

Cristaux incolores, F = 240°C (cyclohexane)

Analyse : $C_{28}H_{22}O_3$, Calc % C 82, 73 H 5, 45 O 11, 81
Tr 82, 71 5, 55 11, 78

Spectre IR; (huile de vaseline) : ν C = O 1655 cm^{-1},
ν C = C 1625 cm^{-1}.

Spectre UV, (éther) λmax nm (log ε) : 271(4, 52); 281(4, 48);
295(4, 49); 328(4, 21);

Spectre RMN; ($CDCl_3$) $\delta_{TMS} = 0$: 3H(CH_3) (s) à $1,55.10^{-6}$;

3H(OCH_3) (s) à 3, 15. 10^{-6}; 1H(H éthylénique) (d) à 4, 65. 10^{-6}, J = 8Hz; 14H (aromatiques) (m) à 7, 4-7, 8. 10^{-6}; 1H (H aldéhydique) (d) à 10, 2. 10^{-6}, J = 8Hz.

III - OXYDATION DE 6d EN PSEUDO-ESTER 8d.

A 48 mg d'aldéhyde cyclique 6d dissous dans 15 cm^3 de pyridine on ajoute 200 mg de permanganate de potassium pulvérisé. On abandonne à température ambiante pendant 3h. On verse dans de l'eau acidulée (HCl) puis on extrait à l'éther. Après lavage à HCl dilué et traitement habituel on recueille 41 mg de pseudo-ester 8d (Rdt = 85%), F = 235°C qui est identifié par comparaison à un échantillon authentique(5).

IV - HYDROLYSE DES ÉPOXY-ACÉTALS 4 et 5 EN EPOXY-QUINONE 9

Technique générale :

A une solution de 20 mg d'époxy-acétal dans 5 cm^3 d'acétone, on ajoute 1, 5 cm^3 d'acide chlorydrique aqueux (4N). Après 20 mn d'abandon, l'extraction à l'éther et le traitement habituel livrent un résidu huileux. Séché sous vide, (0, 5 mm Hg à 70 C) le résidu cristallise avec une goutte d'éther diisopropylique. Les époxy-cétones obtenues du type 9 sont identifiés à des échantillons authentiques (voir Chap.I).

- 20 mg de 4a fournissent 10 mg d'époxy-2, 3 tétrahydro 1, 2, 3, 4 anthracènedione-1, 4 (Rdt 95%) F = 159-160°C.
- 20 mg de 4b donnent 12 mg d'époxy-2, 3 tétrahydro-1, 2, 3, 4, diphényl-9, 10 anthracènedione-1, 4 (Rdt 96%) F = 274°C.
- 21 mg de 4c livrent 11 mg d'époxy-2, 3 tétrahydro-1,2,3,4, diphényl-9, 10 anthracènedione-1, 4 (Rdt 95%) F = 274°C.
- 20 mg de 5a conduisent à 9 mg d'époxy-2, 3 tétrahydro-1, 2, 3, 4 anthracènedione-1, 4 (Rdt 90%) F = 159-160°C.

V - ACTION DE LA THIO-URÉE SUR LES PHOTOOXYDES 1

Cas de 1a : anthraquinone-1, 2 17 a

On forme le photooxyde de 1a par photooxygénation à basse température (voir chap. I) de 157 mg de dibenzyloxy-1, 4 anthracène dans 200 cm^3 de méthanol. A l'issue de l'irradiation on ajoute à basse température 500 mg de thio-urée. La solution est abandonnée 17 h. au réfrigérateur ($\sim$5°C) . On extrait à l'éther et lave à l'eau. Le résidu est traité par CCM (éluant : $CHCl_3$) . On recueille deux bandes :

- Rf 0, 9; 51 mg de diéther initial 2a , F = 151°C.
- Rf 0, 3; 42 mg d'anthraquinone-1, 2 17a (Rdt 50%).

Benzyloxy-4 anthraquinone-1, 2 17a

Cristaux jaunes , F = 235-236°C (éthanol)

Analyse : $C_{21}H_{14}O_3$, Calc % C 80, 24 H 4, 49 O 15, 27
Tr 79, 97 4, 51 15, 60

Spectre IR, (huile de vaseline) : ν C = O 1660 cm^{-1}, ν C = C 1605 cm^{-1}.

Spectre UV, (éthanol) λmax nm (log ε) : 224(4, 48); 291(4, 43); 420(3, 58).

Spectre RMN, (DMSO, D_6) $\delta_{TMS} = 0$: 2H(CH_2) (s) à 5,3.10^{-6}; 1H(H_3) (s) à 6, 2. 10^{-6}; 11H (aromatiques) (m) à 7, 4.10^{-6} et 8, 2 - 8, 6 . 10^{-6}.

Cas de 1b : anthraquinone-1, 2 17b

A 265 mg de thio-urée et 200 mg de photooxyde 1b en suspension dans 40 cm^3 de méthanol, on ajoute environ 20 cm^3 de billes de verre ($\varnothing \sim$ 4mm), puis on agite durant 7h au moyen d'une secoueuse à va-et-vient. Après 12h de repos, on extrait à l'éther et lave à l'eau pour éliminer l'excès de thio-urée. Le mélange réactionnel est résolu par chromatographie sur couche mince (deux plaques, éluant : $CHCl_3$ 97%, acétate d'éthyle 3%). On recueille une large bande jaune-orangé qui fournit 107 mg d'anthraquinone-1, 2 17b (Rdt 62%).

Benzyloxy-4 diphényl-9, 10 anthraquinone-1, 2 :

Cristaux jaunes, F = 206-207°C (éthanol).

Analyse : $C_{33}H_{22}O_3$, Calc % C 84, 96 H 4, 75 O 10, 29
Tr 85, 22 4, 75 10, 23

Spectre IR; (KBr) : ν C = O 1660 cm^{-1}, ν C = C 1605 cm^{-1}

Spectre UV, (éthanol) λmax nm (log ε) 232(4, 63); 299(4, 60); 425(3, 88).

Spectre RMN ($CDCl_3$) , $\delta_{TMS} = 0$: 2H(CH_2) (s) à 4, 7. 10^{-6}; 1H(H_3) (s) à 6. 10^{-6}; 19H(aromatiques) (m) à 7, 2. 10^{-6}.

Cas de 1d : α-diol 18d.

On utilise la technique mise en oeuvre pour 1b ci-dessus. On opère sur 1g de photooxyde 1d dans 500 cm^3 de méthanol avec 20 g de thio-urée. Après la réaction on évapore le méthanol et lave plusieurs fois le résidu par du chloroforme (la thio-urée reste insoluble) les liqueurs de lavage sont traitées par C.C.M. (huit plaques, éluant : benzène 85%, éther 15%).

On obtient :

- Rf 0,9, 100 mg d'éther anthracénique 2d (Rdt 12%). F = 187°C.
- Rf 0,4 : 800 mg de diol 18d (Rdt 80%).

Méthoxy-1 méthyl-4 dihydroxy-3,4 dihydro-3,4 diphényl-9,10 anthracène 18d

Cristaux incolores, F = 214°C (décomp), (acétonitrile).

Analyse : $C_{28}H_{24}O_3$, Calc % C 82,33 H 5,92 O 11,75
82,07 5,74 11,90

Spectre IR, νOH (CCl_4, C = 5.10^{-3}M/l) 3685-3660 cm^{-1},
νC = C (KBr) 1640 cm^{-1}

Spectre UV, (éther), λmax nm (log ε) : 240(4,58); 265(4,28); 278(4,25); 297(4,22); 311(4,16); 346(2,76).

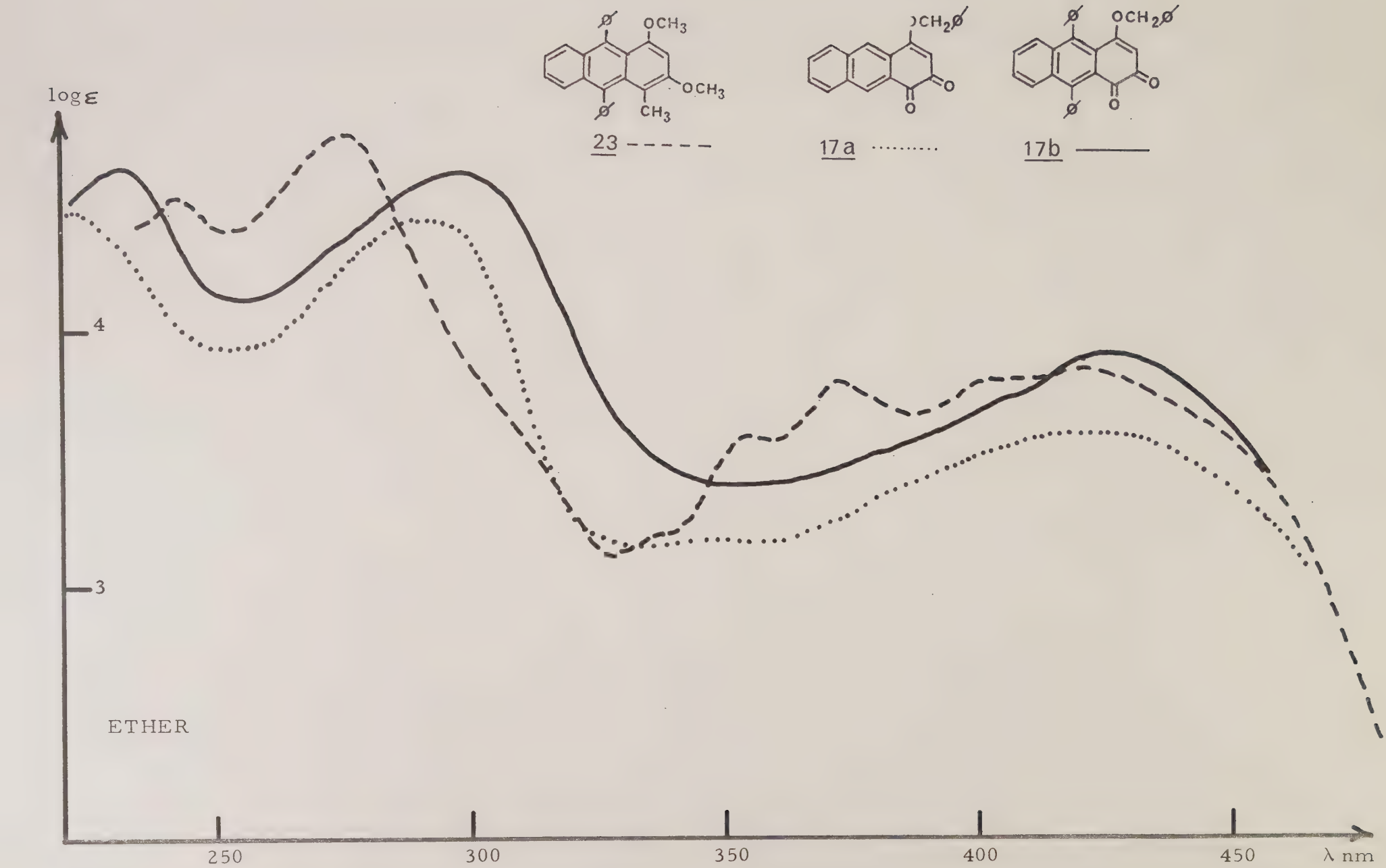
Spectre RMN, (DMSO-D_6) $\delta_{TMS} = 0$: 3H(CH_3) (s) à $1,47.10^{-6}$; 3H(OCH_3) (s) à $3,08.10^{-6}$; 1H(OH en 4) (s) déplaçable avec D_2O à $3,4.10^{-6}$; 1H(H_3) (q) à $3,8.10^{-6}$ avec J_{3-2} = 8Hz et J_{3-3} = 5Hz; 1H(OH) (d) déplaçable avec D_2O à $4,9.10^{-6}$ avec J_{3-3} = 5Hz; 1H(H_2) (d) à $5,32.10^{-6}$ avec J_{2-3} = 8Hz; 14H(aromatiques) à $7,4.10^{-6}$.

VI - STRUCTURE DU DIOL 18d

1°) Réduction en dérivé anthracénique 2d

a) Préparation de MgI_2

On porte au reflux jusqu'à décoloration totale un mélange de 10 cm^3 de benzène anhydre, de 10 cm^3 d'éther anhydre, de 3g d'iode en


log ε
4
3
ETHER
250
300
350
400
450
λ nm
23 - - - - -
17a .....
17b ——

paillettes et de 0, 5g de magnésium.

b) Réaction :

On chauffe au reflux pendant 15 mn une solution de 25 mg de diol 18d avec 0, 2 g de magnésium dans 6 cm^3 de la solution d'iodure de magnésium. Après filtration on lave le filtrat par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium. Le traitement habituel est suivi d'une séparation par chromatographie sur couche mince (éluant : cyclohexane 60%, benzène 40%). On extrait la bande jaune-vert fluorescente au front, qui conduit à 11 mg de dérivé anthracénique 2d (Rdt 50%) F = 187°C.

2°) Hydrolyse acide en céto-alcool 21d.

A 21 mg de diol 18d dans 10 cm^3 de THF on ajoute 1 cm^3 d'acide chlorhydrique aqueux 2N. Après extraction à l'éther et évaporation on isole 13 mg de céto-alcool 21d (Rdt 71%) F = 240°C. Ce céto-alcool est identifié par comparaison à un échantillon précédemment obtenu (voir chap. I).

3°) Oxydation par le tétra-acétate de plomb en aldéhyde-cétone 3d.

Une solution de 19 mg de diol 18d dans 100 cm^3 de benzène anhydre contenant 150 mg de tétra-acétate de plomb en suspension est abandonnée 30 mn sous agitation. Le filtrat lavé à l'eau est soumis à une chromatographie sur couche mince (éluant : benzène 80%, éther 20%). On recueille 14 mg d'aldéhyde-cétone 3d. (Rdt 87%) F = 197-198°C. Le point de fusion en mélange avec un échantillon obtenu à partir du photo-oxyde 1d est sans dépression.

4°) Action de l'acide phénylboronique : phénylboronate 22d

Un mélange de 25 mg de diol 18d et de 25 mg d'acide phénylboronique dans 15 cm^3 de benzène anhydre est maintenu sous agitation pendant 1h. On chasse le solvant et traite par C.C.M.(éluant : benzène 80%, éther 20%). On obtient 21 mg de boronate 22d.
Cristaux incolores , F = 150-155°C.(cyclohexane).

Analyse : le produit est solvaté avec une molécule de cyclohexane : $C_{34}H_{27}O_3B$, C_6H_{12}

Calc %	C 83, 04	H 6, 76	B 1, 86
Tr	83, 1	6, 7	1, 9

Spectre IR, (KBr) : absence de bandes OH.
ν C = C 1645 cm^{-1}

Spectre RMN, ($CDCl_3$) $\delta_{TMS} = 0$: 12H(cyclohexane) (s) à $1,42.10^{-6}$; 3H(CH_3) (s) à $1,75.10^{-6}$, 3H(OCH_3) (s) à $3,2.10^{-6}$; 1H(H_3) (d) à $4,7.10^{-6}$ avec $J_{3-2} = 8$ Hz; 1H(H_2) (d) à $5,2.10^{-6}$ avec $J_{2-3} = 8$ Hz; 19H(aromatiques) (m) à $7,2$-$7,6.10^{-6}$.

5°) Action du méthanol : diméthoxy-1,3 méthyl-4 hydroxy-4 diphényl-9,10 dihydro-3, 4 anthracène 20d

Une solution de 200 mg de diol 18d dans 100 cm^3 de méthanol est portée au reflux pendant 8h. Une séparation par chromatographie sur couche mince (éluant : benzène 80%, éther 20%) conduit à 135 mg de dérivé diméthoxylé 20d (Rdt 70%).
Cristaux incolores , F = 210°C (méthanol).

Analyse : $C_{29}H_{26}O_3$, Calc % C 82, 44 H 6, 20 O 11, 36
Tr 82, 72 6, 30 11, 42

Spectre IR, (KBr) : ν OH 3550 cm^{-1} , ν C = C 1640 cm^{-1}

Spectre UV, (éther) λmax nm (log ε) : 242(4, 53); 280(4, 15); 299(4, 11); 310(4, 06).

Spectre RMN, ($CDCl_3$) $\delta_{TMS} = 0$: 3H(CH_3) (s) à $1,5.10^{-6}$; 1H(OH) (s) déplaçable par D_2O à $2,6.10^{-6}$; 3H(OCH_3 en 1) (s) à $3,1.10^{-6}$; 3H(OCH_3 en 3) (s) à $3,3.10^{-6}$; 1H(H_3) (d) à $3,5.10^{-6}$ avec $J_{3-2} = 8$ Hz; 1H(H_2) (d) à $5,1.10^{-6}$ avec $J_{2-3} = 8$ Hz; 14H(aromatiques) (m) $7,2-7,6.10^{-6}$.

VII- DÉSHYDRATATION DE 20d EN DIMÉTHOXY-1,3 MÉTHYL-4 DIPHÉNYL-9,10 ANTHRACÈNE 23d .

A une solution de 100 mg de dérivé diméthoxylé 20d dans 40 cm^3 de pyridine refroidie à 0°C on ajoute 0, 2 cm^3 de chlorure de thionyle purifié. Après 5mn de contact, on verse sur de la glace pilée et on extrait à l'éther, lave à l'eau acidulée puis à l'eau. Après le traitement habituel, le résidu obtenu est soumis à une chromatographie sur couche mince (éluant : cyclohexane 50%, benzène 50%). On recueille 83 mg de dérivé anthracénique 23d. (Rdt 88%). Cristaux jaunes, F = 136-138°C (n.hexane).

Analyse : $C_{29}H_{24}O_2$ Calc % C 86, 11 H 5, 98 O 7, 91
Tr 85, 88 5, 96 8, 15

Spectre IR, absence de bande fonctionnelle.

Spectre UV, (éther) λmax nm (log ε) : 277(4, 76); 245(4, 51); 355(3, 58); 372(3, 79); 422(3, 83)

Spectre RMN, ($CDCl_3$) $\delta_{TMS} = 0$; 3H(CH_3) (s) à $1,76.10^{-6}$; 3H(OCH_3 en 1) (s) à $3,40.10^{-6}$; 3H(OCH_3 en 3) (s) à $3,83.10^{-6}$; 1H(H_2) (s) à $6,55.10^{-6}$; 14H (aromatiques) (m) à $7,2-7,6.10^{-6}$.

VIII - TRANSFORMATIONS PHOTOCHIMIQUES DES PHOTOOXYDES 1.

Dispositif d'irradiation :

Le dispositif utilisé est identifque à celui qui est décrit au chapitre I. Toutefois, on utilise des récipients en VYCOR ($\lambda \geqslant 240$ nm).

Cas du photooxyde 1a :

On irradie à basse température (-70°C) pendant 4h une solution de 200 mg de photooxyde 1a dans 20 cm^3 d'éther anhydre. On sépare par centrifugation le précipité de bis époxydes 29a formé. (95 mg). Les liqueurs mères sont traitées par chromatographie sur couche mince (trois plaques; éluant : benzène 80%, éther 20%). On recueille deux bandes :

- Rf 0, 3 : 20 mg d'aldéhyde 3a, F = 99°C.
- Rf 0, 7 : après deuxième traitement en C.C.M.: 15 mg de diester 30a, F = 72°C, identifié à un échantillon préparé par synthèse indépendante.

Naphtalène-2, 3 dicarboxylate dibenzylique 30a

Cristaux incolores F = 72°C (oxyde d' isopropyle)

Analyse : $C_{26}H_{20}O_4$, Calc % C 78, 77 H 5, 09 O 16, 14
Tr 78, 6 4, 8 16, 2

Spectre IR, (KBr) : ν C = O 1720 cm^{-1}

Spectre UV, (éther) λmax nm (log ε) : 240(4, 85); 272(3, 83); 355(3, 23).

Spectre RMN, ($CDCl_3$) $\delta_{TMS} = 0$: 4H(2xCH_2) (s) à 5, 3. 10^{-6}; 10H(2xC_6H_5) (m) à 7, 4. 10^{-6}; 4H(H_5 H_6 H_7 H_8) (m) à 7, 7. 10^{-6}; 2H (H_1 et H_4) (s) à 8, 3. 10^{-6}.

Mise en évidence de l'acétylène :

L'acétylène formé au cours de l'irradiation est mis en évidence au moyen de l'appareillage suivant. Dans l'une des branches d'un tube en forme de U renversé, on introduit la solution de photooxyde à irradier. L'autre branche contient environ 10 cm^3 d'une solution de chlorure cuivreux ammoniacal. L'appareil est alors mis sous vide.

La solution de CuCl s'obtient par le mélange, au dernier moment, d'un volume d'une solution composée de, 1, 5 g de $CuCl_2$, 3g de NH_4Cl, 20 cm^3 d'ammoniaque concentrée et 50 cm^3 d'eau et de deux volumes d'une solution de 5g de chlorhydrate d'hydroxylamine dans 50 cm^3 d'eau. A l'issue de l'irradiation, un anneau rouge surnage dans le tube contenant le chlorure cuivreux ammoniacal. Par renversement de l'appareil, le mélange des deux solutions provoque la formation d'un précipité rouge d'acétylure cuivreux.

Cas du photooxyde 1b :

Une solution de 100 mg de photooxyde 1b dans 70 cm^3 de benzène est irradiée à température ambiante jusqu'à transformation complète du photooxyde (4h.). L'évaporation du solvant conduit à un

résidu huileux qui est soumis à une chromatographie sur couche mince (deux plaques; éluant : benzène 95%, éther 5%). On obtient :

- Rf 0, 2 : 20 mg d'aldéhyde 3b,
- Rf 0, 7 : après nouveau passage sur CCM : 14 mg de diester 30b, F = 138°C (Rdt 13%)identifié à un échantillon obtenu par synthèse indépendante.
- Rf 0, 9 : 6 mg de diéther anthracénique 2b (Rdt 5%).

Diphényl-1,4 naphtalène-2,3 dicarboxylate dibenzylique 30b

Cristaux incolores , F = 138°C (acétonitrile).

Analyse, $C_{38}H_{28}O_4$: Calc % C 83, 20 H 5, 15 O 11, 65
Tr 83, 1 5, 1 12, 1

Spectre IR, (KBr) : ν C = O bande dédoublée 1735-1715 cm^{-1}

Spectre UV, (éther) λmax nm (log ε) : 242(4, 75); 299(4, 01);

Spectre RMN, ($CDCl_3$) $\delta_{TMS} = 0$: 4H($2xCH_2$) (s) à $4,9.10^{-6}$;
24H (aromatiques) (m) à $7, 4.10^{-6}$.

- L'acétylène formé est mis en évidence comme dans le cas du photooxyde 1a. Le test est positif.

Cas du photooxyde 1d :

Une solution de 100 mg de photooxyde 1d dans 30 cm^3 de benzène anhydre est irradiée pendant 30 mn. Après séparation par chromatographie sur couche mince, on recueille le produit principal qui est l 'éther anthracénique 2d (40 mg) (Rdt 40%).

Le test avec le chlorure cuivreux ammoniacal est négatif.

IX - SYNTHESE INDÉPENDANTE DES DIESTERS 30.

Technique générale :

A une suspension de 1g du diacide correspondant dans 30 cm^3 d'eau distillée, on ajoute sous agitation 9 cm^3 de solution aqueuse N d'ammoniaque (soit un défaut de 2, 5%). On laisse réagir 15 mn, puis on filtre l'excès d'acide. On ajoute au filtrat une solution de 1, 60 g de nitrate d'argent dans 20 cm^3 d'eau, ce qui provoque un abondant précipité de sel d'argent. On essore et sèche au dessicateur.

Le précipité est mis en suspension dans 10 cm^3 de diméthyl–formamide avec 1 ml de chlorure de benzyle redistillé. Après 1h. de chauffage à 100°C le mélange est extrait à l'éther et traité par chromatographie sur couche mince. On recueille une bande de Rf $\sim$ 0, 6 (éluant : benzène 95%, éther 5%) qui fournit le diester 30.

série non phénylée (a)	0, 5 g de 30a (Rdt 50%) , F = 72°C
série phénylée (b)	0, 2 g de 30b (Rdt 20%) , F = 138°C

BIBLIOGRAPHIE

(1) a-N.C. COHEN, Thèse 3ème cycle, p.8 Paris (1967) et
b-J. RIGAUDY, N.C. COHEN et NGUYEN KIM CUONG. C.R. Acad. Sci. (1967), 264 série C, p. 1851.

(2) H.H. WASSERMAN et J.R. SCHEFFER, J. amer. chem. Soc. (1967), 89, p. 3073.

(3) T. WILSON, Photochem. Photobiol. (1969), 10, p. 441.

(4) D. SPARFEL. Thèse de 3ème Cycle, p. 26, Paris (1970).

(5° J.RIGAUDY, C. DELETANG, D. SPARFEL et NGUYEN KIM CUONG, C.R. Acad. Sci. (1968), 267 série C, p. 1715.

(6) Voir Chapitre I, p. 14.

(7) H. KANNO, W.H. SCHULLER et R.V. LAWRENCE, J. org. Chem. (1966), 31, p. 4138.

(8) K.K. MAHESHWARI, P. DE MAYO et D. WIEGAND, Canad. J. Chem. (1970), 48, p. 3265.
Voir aussi 1: Ch. DUFRAISSE, G. RIO et J.J. BASSELIER, C.R. Acad. Sci. (1958), 246, p. 1640.

(9) D.B. BORDERS, PING SHU et J.F. LANCASTER, J.amer. chem. Soc. (1972), 94, p. 2540.

(10) G. MOREAU, Bull. Soc. chim. (1969), p. 1770.

(11) P.D. BARKLETT et A.P. SCHAAP, J. amer. chem. Soc. (1970) 92, p. 3223.

(12) W.H. RICHARDSON, M.B. YELVINGTON et H.E. O'NEAL, J.amer. chem. Soc. (1972), 94, p. 1619.

(13) D.R. KEARNS et A.U. KHAN, Photochem. Photobiol (1969), 10, p. 193.

(14) B. TCHOUBAR. Bull. Soc. chim. (1964), p. 2069.
Voir aussi : F. MADAULE-AUBRY, Bull. Soc. chim. (1966).p. 1455.

(15? G.O. SCHENCK et D.E. DUNLAP, Angew. Chem. (1955), 10, p. 13.

(16) T. SUGIMURA, N. YASUMOTO, Y. NINNOURA, J. Polymer. Sci. (1965), p. 2943.

(17) Ch. DUFRAISSE et J. ROBERT, C.R. Acad. Sci. (1950), 231, p. 197.

(18) Voir chapitre I, p. 17

(19) "Reagents for organic syntheses", (1969), p. 317. Wiley-Interscience, Voir aussi : J.M. SUGIHARA et C. BOWMAN, J. amer. chem. Soc. (1958), 80, p. 2443.

(20) K.R. KOPECKY et C. MUMFORD, Canad. J. Chem. (1969), 47, p. 709.
Voir aussi : T. WILSON et A. P. SCHAAP, J. amer. chem. Soc. (1971), 93, p. 4126.

(21) voir ref. n°11, n° 20 et A.P. SCHAAP, tetrahedron lett. (1971), 21, p. 1757.

(22) S. MAZUR et C.S. FOOTE, J. amer. chem. soc. (1970), 92, p. 3225.

(23) J.J. BASSELIER, J.L. LEROUX, C.R. Acad. Sci. (1970), 270, série C, p. 1366.
Idem, Bull. Soc. chim. (1971), p. 4443.

(24) voir ref. n° 3 .

(25) W.A. WATERS, "Mechanisms of oxidation of organic compounds" p. 48, Methuen and Co Ltd (Londres) 1964.

(26) J. RIGAUDY, N.C. COHEN et NGUYEN KIM CUONG, C.R. Acad. Sci. (1967), 264, série C, p. 1851.

(27) "Spots Tests in organic analysis" F. FEIGL, p. 324, Elsevier (1956).

(28) G. RIO et J. BERTHELOT, Bull. Soc. chim. (1970), p. 1509, idem (1971), p. 2938.

(29) Ch. DUFRAISSE, G. RIO et A.RANJON, C.R. Acad. Sci. (1967), 264, série C, p. 516.

(30) Ch. DUFRAISSE, G. RIO et A. RANJON , C.R. Acad. Sci. (1967), 265 , série C, p. 310.

(31) J. RIGAUDY, A. DEFOIN et NGUYEN KIM CUONG, C.R. Acad. Sci. (1970), 271, série C, p. 1258.
et J. RIGAUDY et J.J. BASSELIER, Pure and Applied Chemistry (1971), Vol. 1, p. 388, Butterworths (Londres).

(32) G. RIO et M.J. SCHOLL, Bull. Soc. chim. (1972), p. 826, idem (1969), p. 1667.

CHAPITRE III

OXYGÈNATIONS D'ANTHROLS-1

I - INTRODUCTION

L'oxygénation photosensibilisée des phénols de la série benzénique a fait l'objet de plusieurs études au cours de ces dernières années. Parmi ces travaux, on relève ceux de K.PFOERTNER et D. BOSE (1) relatifs aux phénols méthylés et ceux plus nombreux de MATSUURA et Collaborateurs qui ont longuement étudié le comportement du ditertiobutyl-2, 6 phénol (2) et des diphénols ditertiobutylés ainsi que ceux de leurs mono et diéthers (3).

La comparaison des résultats obtenus au cours de l'oxygénation photosensibilisée avec ceux obtenus avec de l'oxygène singulet produit par voie chimique, par la réaction $H_2 O_2$ + Na OCl ou par décomposition thermique du photooxyde de diphényl anthracène a conduit ces auteurs à envisager deux mécanismes d'action de l'oxygène excité à l'état singulet.

1°) Dans certains cas, l'oxygène singulet serait susceptible d'entrer en compétition avec le sensibilisateur excité pour arracher un hydrogène ou groupement hydroxyle en donnant naissance à un radical aryloxyle dont l'évolution ultérieure dépendrait des conditions réactionnelles.

En présence d'oxygène fondamental, le radical aryloxyle conduirait, par autoxydation en chaînes, à un hydroperoxyde susceptible de se décomposer en para-quinone.

Sous atmosphère d'azote, ou à faible concentration d'oxygène fondamental, on observerait essentiellement la formation de produits issus d'une dimérisation du radical aryloxyle (Fig. I).

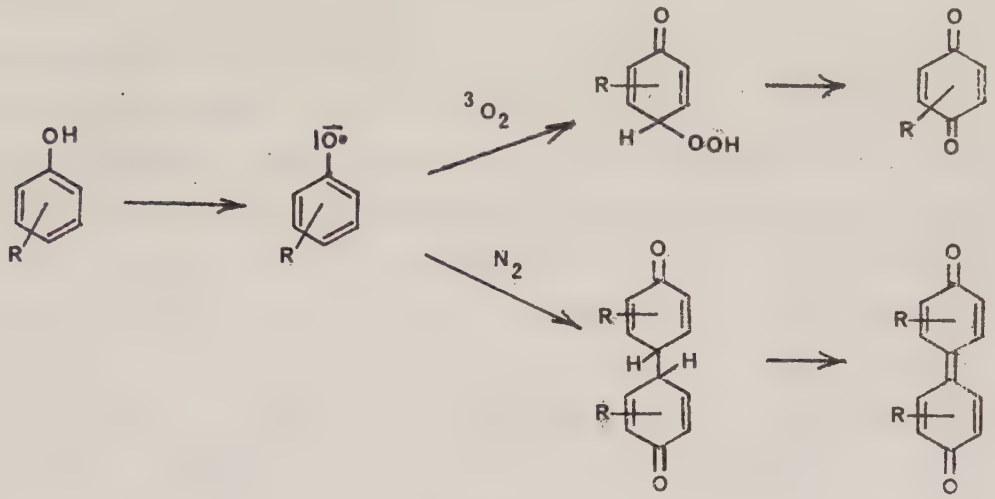


Fig I

2°) Dans d'autres cas, l'absence de produits de dimérisation ou le comportement apparemment différent du radical aryloxyle formé à partir de son dimère, a conduit à admettre une réaction directe de l'oxygène excité sur le phénol avec formation de l'hydroperoxyde. Selon MATSUURA cette attaque directe consisterait en l'addition transannulaire de la molécule d'oxygène, qui donnerait un endoperoxyde se réarrangeant instantanément en hydroperoxyde.

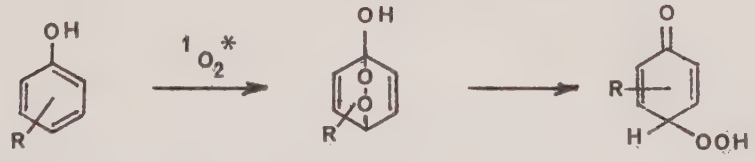
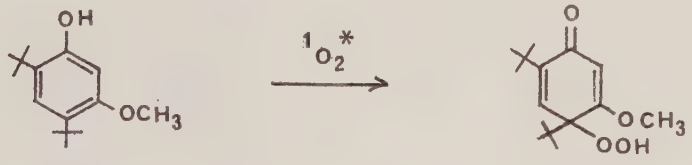


Fig II

Toutefois, la formation d'endoperoxydes transannulaires en série benzénique est certainement plus difficile que dans les séries plus condensées, naphtaléniques ou anthracéniques, et la

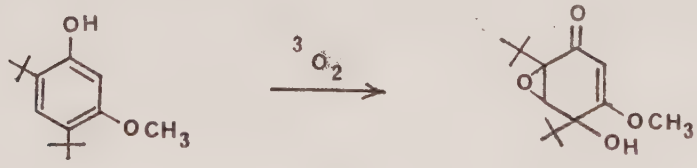
possibilité d'existence de tels endoperoxydes reste à confirmer par leur isolement. Jusqu'à présent ils ont été uniquement postulés comme intermédiaires réactionnels.

C'est à l'aide de cette seconde hypothèse qu'est expliquée la formation de l'hydroperoxyde 1 (3), à partir du méthoxy-3 ditertiobutyl-4, 6 phénol, 2 (éther monométhylique du ditertiobutyl résorcinol). Toutefois, l'obtention de cet hydroperoxyde ne semble pas parfaitement démonstrative de la formation d'un endoperoxyde -1, 4 transitoire comme l'interprète MATSUURA.



2 1

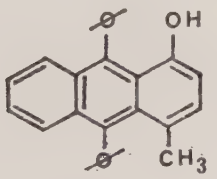
En effet, l' autoxydation du phénol 2 lui-même fournit l'époxyde 3 d'après les travaux de HEWGILL (4) qui effectue cette autoxydation en milieu alcalin (tertiobutylate de potassium).



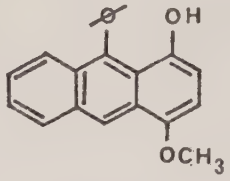
2 3

Dans ces conditions il doit se former intermédiairement l'hydroperoxyde 1 qui subirait une transformation en époxyde 3 du fait du milieu alcalin ainsi que nous en avons décrit des exemples au chapitre I. En l'absence d'un tel milieu on pourrait donc obtenir par autoxydation du phénol 2 le même hydroperoxyde 1 que par oxygénation photosensibilisée. Ainsi, en dépit des arguments apportés par MATSUURA, il n'est pas exclu que la formation de l'hydroperoxyde 1 puisse également s'expliquer selon le premier mécanisme proposé.

Dans le cadre de ces travaux, il nous a paru intéressant de mettre à profit la grande réactivité du cycle latéral de l'anthracène vis à vis de l'oxygène singulet lorsque les sommets 1-4 sont porteurs de groupements donneurs d'électrons pour démontrer la possibilité d'addition directe de l'oxygène excité sur un phénol. En effet, les influences respectives d'un groupe hydroxyle et d'un groupe méthoxyle sont comparables d'après les paramètres de Hammett. Ce ci permet de penser que le noyau aromatique garderait la même réactivité vis à vis de l'oxygène singulet si l'on remplace un groupe méthoxyle par un groupe hydroxyle dans un éther photooxydable. Par suite, de la grande tendance à l'autoxydation que possèdent les anthrols en 1 , ainsi que l'a montré LE PAGE (5) , il était nécessaire de choisir des modèles relativement résistants à cette réaction. Pour cette raison notre choix s'est porté sur l'hydroxy-1 méthyl-4 diphényl-9, 10 anthracène 4a et sur l'hydroxy-1 méthoxy-4 phényl-9 anthracène 4b.



4a

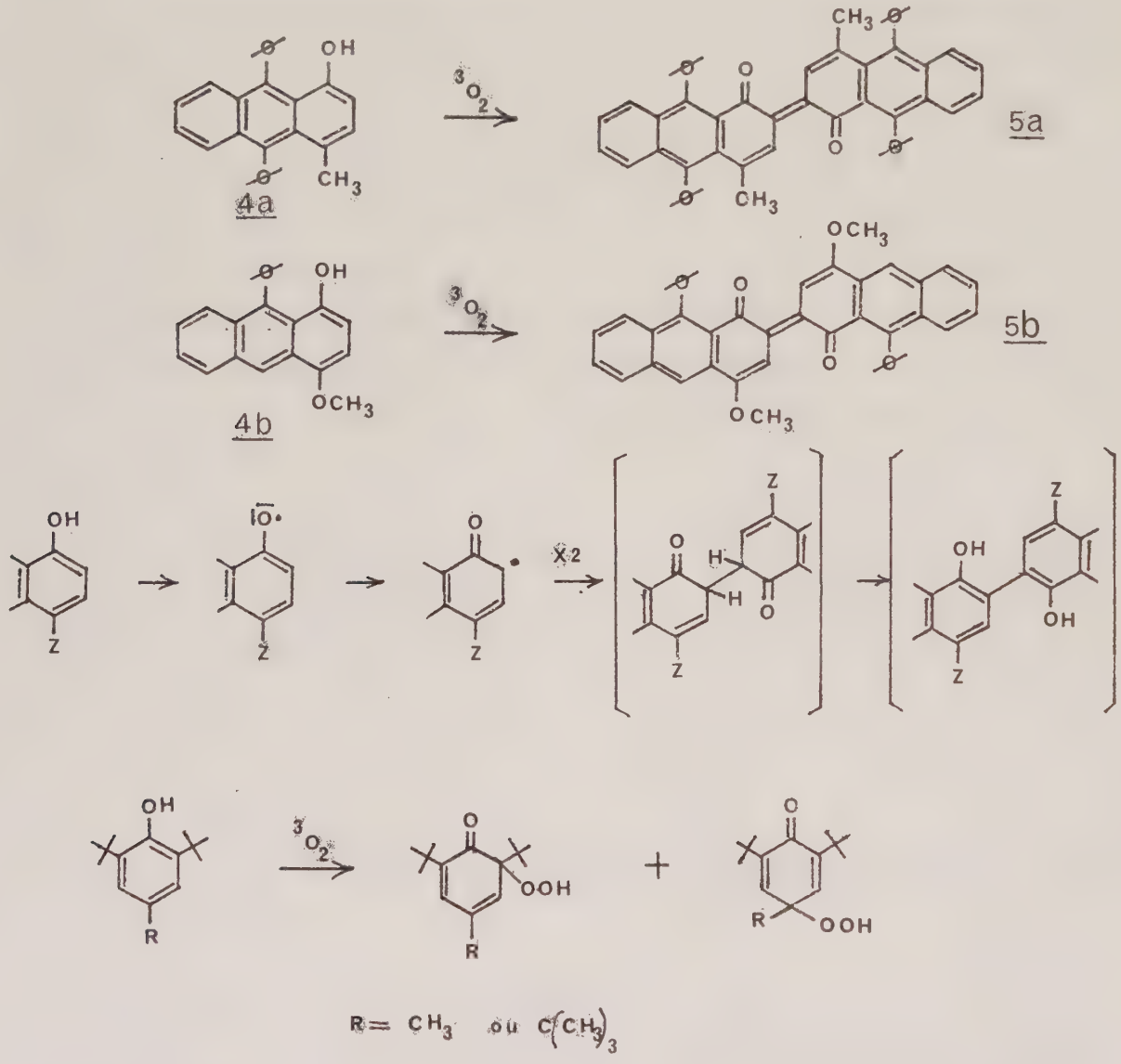


4b

II - AUTOXYDATION DES ANTHROLS 4a et 4b

Avant d'entreprendre l'étude de la réactivité de l'oxygène singulet sur ce type de molécule, il était nécessaire de bien connaître le comportement de ces anthrols vis à vis de l'oxygène triplet, c'est à dire dans les processus d'autoxydation. Il était connu qu'il se formait des produits de déhydrodimérisation , mais il fallait vérifier l'absence complète de dérivés oxygénés, en particulier d'hydroperoxydes, à côté de la formation des bianthrylidènes-2, 2' quinone-1, 1' correspondantes

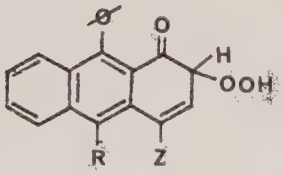
5a et 5b (5). Le mécanisme postulé faisait intervenir les formes mésomères du radical anthroxyle sur lesquelles on pouvait envisager, à côté de la dimérisation, la possibilité d'une réaction avec l'oxygène triplet, analogue à celle qui est observée au cours de l'autoxydation de ditertiobutyl-2, 6 phénol para substitué (6).



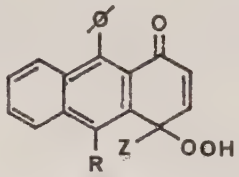
Ainsi, nous avons tout d'abord repris l'étude du comportement des deux anthrols 4 a et 4b dans les réactions d'oxydation qui sont connues pour se dérouler par l'intermédiaire du radical anthroxyle, c'est à dire dans l'autoxydation et dans l'oxydation chimique et photochimique.

a) Essais d'autoxydation des radicaux anthroxyles :

L'autoxydation chimique des deux anthrols 4a et 4b par abandon à l'air à température ambiante de leurs solutions méthanoliques n'a conduit qu'à la formation en rendements élevés des ortho-bianthrylidène-quinones correspondantes 5. L'oxygène à l'état triplet catalyse donc l'autoxydation des anthrols 4a et 4b mais ne réagit pas pour son compte sur les radicaux formés intermédiairement puisqu'on ne constate pas la formation d'hydroperoxydes des types ortho 6 (a ou b) ou para 7 (a ou b);



6



7

De même, l'oxydation des anthrols 4 au moyen du ferricyanure de potassium en milieu alcalin sous atmosphère d'oxygène ne conduit pas à la formation d'hydroperoxydes mais seulement à celle de des composés de doublement 5 (a ou b).

b) Essais de production photochimique des radicaux aryloxyles :

Dans certains cas, il est possible de former le radical phénoxyle par irradiation photosensibilisée au moyen d'un photosensibilisateur excité de faible énergie triplet tel que l'éosine (7). De telles substances sont de plus d'excellents photosensibilisateurs pour produire de l'oxygène singulet; ce qui rendait particulièrement nécessaire l'étude du comportement photochimique des deux anthrols 4 vis à vis de ces sensibilisateurs.

Toutefois, après des irradiations directes ($\lambda \geqslant 400$nm) ou photosensibilisées pendant 1 h sous azote, les anthrols restent inaltérés puisqu'on peut les récupérer pratiquement inchangés.

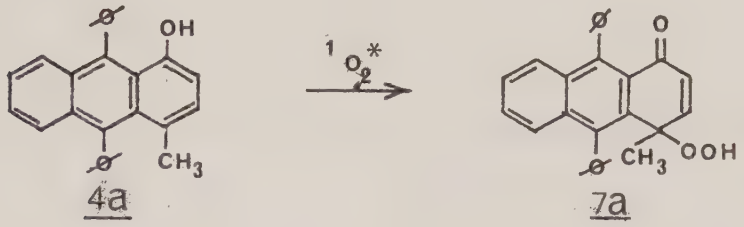
conditions	anthrols	solvants	4	5
hν directe 400 nm	4a	C_6H_6	100	0
	4b	C_6H_6	100	0
hν rose bengale ($c = 2.10^{-4}$ M/l)	4a	Me OH	100	0
hν bleu de méthylène	4a	Me OH	100	0
	4b	Me OH	100	0

III - ACTION DE L'OXYGÉNE EXCITÉ SINGULET

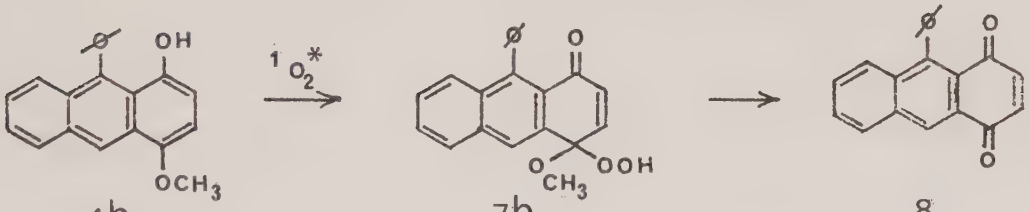
a) Photooxygénation :

Le comportement des anthrols 4 (a et b) vis à vis de l'oxygène singulet a été tout d'abord examiné avec ce réactif produit photochimiquement, en premier lieu par le substrat lui-même agissant comme photosensibilisateur, c'est à dire par irradiation directe, et en second lieu, en présence de bleu de méthylène agissant comme photosensibilisateur externe. Dans ces conditions d'irradiation, en présence d'oxygène, les deux anthrols 4a et 4b ont conduit aux hydroperoxydes 7 correspondants en rendements élevés, à côté de traces de déhydrodimères 5. Si l'hydroperoxyde 7a est obtenu facilement, l'hydroperoxyde 7b correspondant à l'anthrol méthoxylé 4b s'est révélé quant à lui trop instable pour pouvoir être isolé à l'état cristallisé. Sa formation a néanmoins pu être démontrée par l'allure du spectre ultraviolet de la solution à

l'issue de l'irradiation; on observe en effet une courbe d'absorption similaire à celle de l'hydroperoxyde 7a. De plus, l'addition de triphénylphosphine à cette solution provoque la disparition de l'absorption précédente au profit de celle correspondant à l'anthraquinone 8b (8). Toutefois, cette dernière se transforme à son tour par suite d'un processus d'addition de la triphénylphosphine sur le cycle quinonique (9). Aussi, avec l'anthrol méthoxylé 4b, les rendements des transformations ont dû être établis, par rapport à l'anthraquinone 8b obtenue après hydrolyse acide.



4a 7a

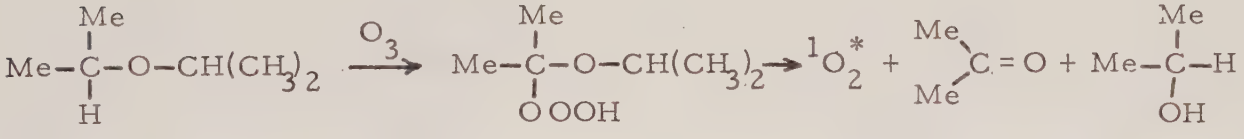


4b 7b 8

Afin de vérifier que les traces de bianthrylidène quinone 5 formées au cours des irradiations provenaient bien d'une autoxydation parasite des anthrols 4 par l'oxygène à l'état triplet et non pas du processus d'arrachement d'un hydrogène phénolique par l'oxygène singulet, nous avons mis à profit les procédés chimiques de production de cette variété d'oxygène.

b) Oxygénation chimique :

Il est maintenant bien connu que la décomposition de l'adduit de la triphénylphosphine avec l'ozone (10), ainsi que celle du complexe de l'éther diisopropylique-ozone (11), libèrent de l'oxygène à l'état singulet. Il en est de même de la dissociation thermique de certains photooxydes de la série anthracénique tel celui du diphényl-9,10 anthracène (12).



Nous avons utilisé successivement chacune de ces méthodes qui ont l'intérêt de produire de l'oxygène singulet en l'absence d'importantes quantités d'oxygène triplet. Toutefois, la durée de vie de l'oxygène singulet qui est très réduite (13), nécessite un gros excès de réactif donneur, ce qui vient compliquer les séparations finales.

Chacune de ces méthodes a conduit, avec les deux anthrols 4, à des résultats analogues à ceux obtenus dans la photooxygénation. L'hydroperoxyde 7a et l'anthraquinone 8 ont pu être isolés avec des rendements du même ordre, compte tenu des complications d'isolement inhérentes à ces procédés. Il est, de plus, intéressant de constater que cette fois-ci il n'y a pas formation de produits de doublement, ce qui signifie qu'il n'y a pas d'arrachement d'hydrogène par l'oxygène singulet dans les deux cas étudiés.

Plutôt que d'utiliser le photooxyde de diphényl-9, 10 anthracène, comme donneur d'oxygène singulet, qui a l'inconvénient de ne se dissocier qu'à partir de 80°C, nous avons préféré utiliser le photooxyde de dibenzyloxy-1, 4 anthracène, qui, comme nous l'avions signalé au

chapitre précédent, possède la propriété de se dissocier pratiquement totalement en solution à température ambiante en 1 h. Ainsi, lorsqu'on laisse réchauffer progressivement de -50°C jusqu'à la température ambiante une solution des anthrols 4a ou 4b dans du tétrahydrofuranne contenant un large excès de photooxyde de dibenzyloxy-1, 4 anthracène (10 moles pour 1), on récupère la quantité quasi-théorique du dibenzyloxy-1,4 anthracène lui-même, ainsi que les produits d'oxygénation 7a ou 8 des anthrols, qui sont isolés dans les mêmes proportions que par les autres méthodes.

Ces résultats d'oxygénation par transfert montrent que l'oxygène libéré au cours de la dissociation du photooxyde de dibenzyloxy-1, 4 anthracène est bien dans son état singulet. Si l'oxygène libéré était tout ou en partie à l'état triplet on aurait évidemment recueilli des dehydro-dimères ce qui n'est pas le cas.

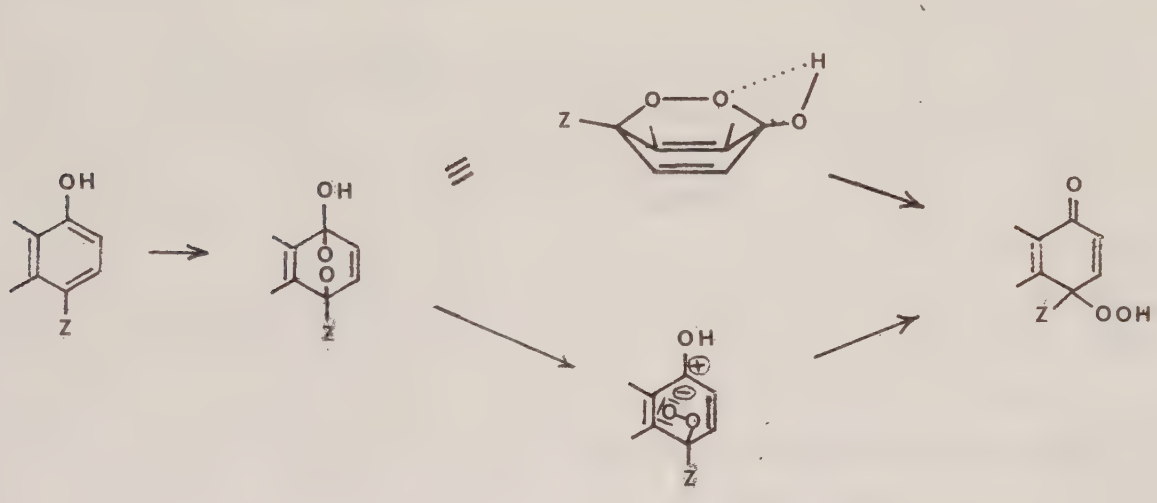
Le photooxyde de ce diéther anthracénique paraît donc très commode comme source d'oxygène singulet; il pourrait avantageusement remplacer celui du diphényl-9,10 anthracène grâce à sa propriété de dissociation rapide et totale à la température ambiante.

IV - DISCUSSION

Les résultats obtenus permettent d'exclure, dans le cas des anthrols 4a et 4b, l'arrachement de l'hydrogène phénolique par l'oxygène singulet. Ils permettent par contre d'envisager, comme processus unique de réaction de l'oxygène singulet, une attaque aboutissant à l'hydroperoxyde.

De plus, l'analogie prévisible de réactivité avec les diéthers donne à penser que l'attaque initiale est une addition transannulaire d'oxygène. Il s'avérait par suite souhaitable de mettre en évidence la formation transitoire d'un endoperoxyde-1, 4, toutefois toutes les tentatives tant chimiques que spectrographiques, même à très basse température, sont demeurées infructueuses. On conçoit aisément qu'un endoperoxyde-1, 4 d'anthrol-1 qui présente un motif du type hémi-acétalique se réarrange très rapidement en céto-hydroperoxyde stable. On pourrait

expliquer ce réarrangement par une transposition cyclique, probablement concertée, favorisée par le gain de conjugaison qu'apporte la formation d'un carbonyle α-β éthylénique, ainsi que l'a proposé MATSUURA (3), mais on peut aussi envisager l'ionisation spontanée avec transfert de proton d'autant plus qu'on a montré, dans le cas des photooxydes de diéthers, que cette ionisation était très facile.



La différence de comportement entre les phénols anthracéniques et les phénols benzéniques tient sans doute au fait que l'addition transannulaire de l'oxygène singulet est très nettement favorisée en série anthracénique par rapport au processus d'arrachement de l'hydrogène, du fait de la grande réactivité du noyau latéral pour les additions diéniques. En revanche dans la série benzénique, avec des phénols diversement substitués, l'addition transannulaire est sans doute beaucoup moins favorisée (sa possibilité reste d'ailleurs à confirmer) et c'est le processus d'arrachement d'hydrogène par l'oxygène singulet qui deviendrait prépondérant au moins dans la majorité des cas.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les anthrols 4a et 4b ont été obtenus selon les techniques décrites par Y. LEPAGE (5).

I - AUTOXYDATION DES ANTHROLS 4

A/ A l'air :

On reproduit la technique de Y. LEPAGE (5), qui consiste en l'abandon à l'air de solutions méthanoliques des anthrols 4a et 4b. Après plusieurs jours on obtient les bianthrylidène-quinones correspondantes 5a et 5b.

- 100 mg de 4a dissous dans 200 cm^3 de méthanol à 99, 9 % redistillé donnent 83 mg de cristaux violets de diméthyl-4, 4' tétradiphényl-9, 10, 9', 10' bianthrylidène-2, 2' diquinone-1, 1' 5a, F = 398-400°C, identifié à un échantillon authentique (5).

- 100 mg de 4b dissous dans 260 cm^3 de méthanol à 99, 9 % redistillé fournissent 79 mg de cristaux violet-noir de diméthoxy-4, 4' diphényl-9, 9' bianthrylidène-2, 2' diquinone-1, 1' 5b, F = 347-349°C, identifié à un échantillon authentique (5).

B/ Par le ferricyanure de potassium :

A une solution de 1g de ferricyanure de potassium dans 15 cm^3 de NaOH aqueuse 0, 7N dans laquelle barbotte un courant d'oxygène, on ajoute goutte à goutte une solution de 100 mg d'anthrol 4

dissous dans 50 cm^3 de méthanol. Après 50 mn on essore le précipité violet et lave copieusement à l'eau chaude. Après séchage on obtient 80 mg de déhydro-dimères 5.

avec 4a : 82 mg de 5a, F = 398-400°C.

avec 4b : 79 mg de 5b, F = 347-349°C.

II - OXYGENATION PAR VOIE PHOTOCHIMIQUE.

A/ Par irradiation directe :

On utilise le dispositif de photooxygénation tel qu'il est déjà décrit au chapitre I, avec un filtre de KNO_2 (40g/l) $\lambda \geqslant 400$ nm.

Cas de 4a :

On irradie à température ambiante 100 mg d'anthrol 4a dans 100 cm^3 de méthanol jusqu'à transformation complète (20 mn). On chasse le solvant et traite par chromatographie sur couche mince (éluant : benzène 90%, acétate d'éthyle 10%). On obtient :

- Rf 0,9 : des traces (< à 1 mg) de déhydro-dimère 5a.
- Rf 0,5 : 83 mg d'hydroperoxyde 7a (Rdt 80%), F = 234°C, identifié à un échantillon obtenu par l'hydrolyse du photo-oxyde de l'éther méthylique de 4a (voir Chap. I).

Remarques :

Les mêmes résultats ont été obtenus en opérant dans le benzène ainsi que dans l'éther. L'abaissement de la température (-80°C) ne modifie pas les résultats.

Cas de 4b :

Une solution de 100 mg d'anthrol 4b dans 100 cm^3 de méthanol est soumise à l'irradiation à température ambiante. Après la transformation totale de l'anthrol (40 mn) le spectre d'absorption UV du milieu révèle une courbe analogue à celle de l'hydroperoxyde 7a. On ajoute au milieu 10 cm^3 d'acide chlorhydrique aqueux 2N. Le traitement habituel est suivi d'une séparation par C.C.M. (éluant : benzène 80%, acétate d'éthyle 20%). On recueille :

- Rf 0,9 : des traces (< à 1 mg) de déhydro-dimère 5b.
- Rf 0,6: 84 mg d'anthraquinone-1,4 8 (Rdt 89%), F = 221-222°C, identifié à un échantillon authentique (8).

B/ Par irradiation photosensibilisée :

Une solution de 100 mg d'anthrol 4 et de 15 mg de bleu de méthylène dans 100 cm^3 de méthanol est irradiée à température ambiante avec des longueurs d'onde supérieures à 530 nm (filtre Sovirel VJ 53) en utilisant le même dispositif que précédemment. On élimine le bleu de méthylène par lavage à l'eau, et les traitementsrespectifs de a et de b sont identiques à ceux de l'irradiation directe. On obtient :

avec 4a : -traces de déhydro-dimère 5a,
- 80 mg d'hydroperoxyde 7a, F = 234°C (Rdt 77%).

avec 4b : - traces de déhydro-dimère 5b,
- 81 mg d'anthraquinone-1,4 8, F = 221-222°C, (Rdt 85%).

III - OXYGENATION PAR VOIES CHIMIQUES.

A/ Par l'adduit de triphénylphosphite-ozone :

Cas de 4a :

Dans une solution refroidie (-70°C) de 1 cm^3 de triphénylphosphite dans 10 cm^3 de chlorure de méthylène anhydre on fait barbotter un courant d'ozone jusqu'à saturation (coloration gris-bleuté). On élimine l'excès d'ozone par un courant d'azote, puis on introduit dans le tube une solution de 100 mg d'anthrol 4a dissous dans 10 cm^3 de chlorure de méthylène. Le tube est alors plongé dans un bain à -40°C, puis on laisse le tout revenir à température ambiante. On ajoute 150 cm^3 d'éther et lave la solution à la soude diluée puis à l'eau. Après traitement par chromatographie sur couche mince (trois élutions avec : benzène 95% , acétate d'éthyle 5%) on recueille 75 mg d'hydroperoxyde 7a, F = 234°C (Rdt 72%). Il n'y a pas de trace de déhydro-dimère 5a.

Cas de 4b :

On opère selon la même technique que pour 4a. Toutefois, à l'issue de la réaction on ajoute 50 cm^3 de tétrahydro-furanne et 2 cm^3 d' HCl aqueux 2N. Il n'a pas été possible de séparer l'anthraquinone 8 du triphénylphosphate (Rf. très voisin). Elle n'a pu qu'être mise en évidence dans le mélange par spectrographie UV.

B/ Par le complexe ozone-éther diisopropylique :

La technique est identique à celle du paragraphe A. On opère sur un mélange de 1 cm^3 d'éther diisopropylique purifié et de 10 cm^3 de chlorure de méthylène anhydre.

- sur 100 mg de 4a on obtient 78 mg d'hydroperoxyde 7a, F = 234°C (Rdt 75%).
- sur 100 mg de 4b on obtient 47 mg d'anthraquinone 8, F = 221-222°C (Rdt 50%).

C/ Par transfert à partir du photooxyde de dibenzyloxy-1, 4 anthracène :

Cas de 4a :

A une solution froide (-70°C) de 1, 08 g de photooxyde de dibenzyloxy-1, 4 anthracène dans 250 cm^3 de tétrahydrofuranne (THF) obtenue après la photooxydation à basse température selon la technique décrite (voir Chap. I, O 1) on ajoute une solution de 100 mg. d'anthrol 4a dissous dans 10 cm^3 de THF.

Après réchauffement du bain froid (MeOH dans un Dewar non argenté) jusqu'à température ambiante, on résout le mélange par chromatographie sur couche mince (cinq plaques, éluant : benzène 90%, acétate d'éthyle 10%). On obtient :

- Rf 0, 95 : 970 mg de dibenzyloxy-1, 4 anthracène, F = 157°C, (Rdt 97%).
- Rf 0, 5 : 76 mg d'hydroperoxyde 7a, F = 234°C, (Rdt 73%).

Cas de 4b :

On suit la technique mise en oeuvre ci-dessus. A l'issue de la réaction on ajoute 2 cm^3 d'HCl aqueux 2N. A partir de 100 mg de 4b, on obtient :

- 962 mg de dibenzyloxy-1, 4 anthracène,
- 61 mg d'anthraquinone 8, F = 221-222°C, (Rdt 65%).

BIBLIOGRAPHIE

(1) K. PFOERTNER et D. BOSE, Helv. Chim. Acta (1970) 53, p. 1553.

(2) T. MATSUURA, N. YOSHIMURA, A. NISHINAGA et I. SAITO Tetrahedron (1972), 28, p. 4933.

(3) T. MATSUURA, I. SAITO, N. YOSHIMURA, T. ARAI, K. OMURA, et A. NISHINAGA, Tetrahedron (1972), 28, p. 5131.

(4) F.R. HEWGILL et S.L. LEE, J. chem. Soc. (1969) (c) p.2080.

(5) Y. LEPAGE, Bull. Soc. chim. (1961), p. 991.

(6) M.S. KHARASCH et B.S. JOSHI, J. Org. Chem. (1957) 22, p. 1439.

(7) E.F. ZWICKER et L.I. GROSSWEINER, J. Phys. chem. (1963) 67, p. 549.

(8) Ch. DUFRAISSE, J. RIGAUDY, J.J. BASSELIER et NGUYEN KIM CUONG, C.R. Acad. Sci. (1965), 260, p. 5034.

(9) "Cyanic Chemistry : Organo Phosphorus Chemistay Academic Press, Londres, (1965), p. 187.

(10) R.W. MURRAY et M.L. KAPLAN, J. amer. chem. Soc. (1969), 91, p. 5358.

(11) R.W. MURRAY, W.C. LUMMA et W.P. LIN, J. amer. chem. Soc. (1970), 92, p. 3205.

(12) H.H. WASSERMANN et J.R. SCHEFFER, J. amer. chem. Soc. (1967), 89, p. 3073.

(13) P.B. MERKEL et D.R. KEARNS, J. amer. chem. Soc. (1972), 94, p. 7244.

ACADÉMIE DE PARIS

UNIVERSITÉ DE PARIS VI

4, Place Jussieu - 75230 PARIS-CEDEX 05

SERVICE DE LA SCOLARITE

Bureau des Enseignements du 3e cycle

TÉLÉPHONE : 336-25-25 - 325-12-21

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : . . . DOCTORAT D'UNIVERSITE . . . . . .

THESE DE : . . . . . .

NOM : . Monsieur . DUPONT . . . . . .

Prénoms : . .Régis. . . . . .

né le .9 avril . . 19. 46 à . . . PARIS 16ème . . . . . Dépt : Seine

1ère THESE : "3 TRANSFORMATIONS DES PHOTOOXYDES D'ANTHRACENES ALCOXYLES OU HYDROXYLES EN X" . . . . . .

. . . . . .

. . . . . .

. . . . . .

2e THESE (Propositions faites par l'Université) : . . . . . .

. . . . . .

. . . . . .

. . . . . .

PRESIDENT : M. RIGAUDy

EXAMINATEURS : M. FICINI
M. BASSELIER

Vu et Approuvé

PARIS, le 17 mai 1973 . . .

Le Président

de l'Université de PARIS VI

Sc. 3e c. 72-09